# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 25 FÉVRIER 1952.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.



## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **André Danjon** informe l'Académie que l'éclipse de Soleil survenue aujourd'hui même, dans la matinée, et qui, dans la région parisienne, n'a pu être directement observée en raison de la nébulosité, a été, en revanche, enregistrée à l'Observatoire de Meudon, grâce au radiotélescope du Centre National de la Recherche Scientifique, sur la fréquence de 255 Mc : s. Autant qu'on peut en juger à première vue, l'étude de l'enregistrement obtenu promet d'être intéressante.

Aucune nouvelle n'est encore parvenue des Missions envoyées par le Bureau des Longitudes à Khartoum et à Bangui pour l'observation de la même éclipse. Notre confrère M. **Bernard Lyot** s'est installé à Khartoum vers la mi-décembre.

M. **Pierre Lejay** fait remarquer que si l'observation des radiations radioélectriques au cours des éclipses ne semble pouvoir être gênée par aucun phénomène terrestre, par contre les observations de l'action ionisante du Soleil sur la haute atmosphère peuvent être considérablement troublées au cas où, à l'heure de l'éclipse, l'ionosphère se trouverait dans des conditions anormales. C'est malheureusement ce qui semble s'être produit aujourd'hui, puisqu'on signale depuis deux jours une violente tempête magnétique. Même si les perturbations ont cessé pendant l'éclipse elle-même, il est à craindre qu'une comparaison de l'ionisation le 25 février et les jours précédents et suivants soit rendue difficile.

NOMBRES TRANSFINIS. — *Les suites finies d'entiers positifs génératrices de permutations.* Note de M. **Arnaud Denjoy.**

L'auteur de l'Ouvrage « L'énumération transfinie », continue l'analyse, commencée dans la Note du 18 février 1952 (1) et s'appliquant aux principaux résultats inclus dans le Livre II, appelé à paraître prochainement. La section II étudie la détermination des permutations spéciales ou clivées par des familles de suites finies d'entiers positifs.

II. La formation des permutations clivées conduit à la théorie suivante (264).

Soit J une famille de suites finies d'entiers positifs $S=(k_1, k_2, \ldots, k_p)$. Une suite S de J est dite *ouverte* ou *close* dans J selon qu'elle commence une, ou ne commence aucune, autre suite de J.

La famille G est dite *progressive* si toute suite S' commençant une suite S de G est dans G. La famille H est dite *majeure* si toutes ses suites sont closes.

Quel que soit J, G(J) désignera la famille des suites *commençant ou constituant* une suite de la famille J; G(J) contient J et elle est progressive; H(J) sera la famille des suites *closes* de J, H(J) est majeure.

Si H est majeure, G(H) — H est la famille des suites *commençant* une suite de H.

Si G = G(H), réciproquement H = H(G).

La famille progressive G peut ne contenir aucune suite majeure, par exemple la famille des suites commençant une succession indéfinie $\zeta=(x_1, x_2 \ldots)$ d'entiers possitifs; ou encore la famille de toutes les suites finies d'entiers positifs. H (G) est alors inexistant.

Nous considérons la famille G *existante, mais vide*; H(G) est également regardée comme existante, mais vide (267).

Si S est une suite de J, nous désignons par $J_S$ la famille des suites $\Sigma$ telles que la suite $(S, \Sigma)$ soit dans J. Si S est ouverte dans J, $J_S$ existe effectivement. Si S est close dans J, nous disons que $J_S$ existe, mais est vide (276).

*De toute famille progressive* G *nous déduisons* (246) *un ensemble* $\Psi(G)$ *de formes spéciales et l'ensemble* $\Psi(G)$ *des valeurs de ces formes*, qui sont :

1° Si $S=(k_1 \ldots, k_p)$ est dans G et si $k_p \geq 2$ : la forme majeure $f_p(S|0)$;

2° Si S est *close* dans G, toutes les formes intermédiaires $f_p(S|j)$ $(j \geq 1)$.

Si H est majeure, $\Phi'(H)$, $\Psi'(H)$ sont par définition identiques à $\Phi(G)$, $\Psi(G)$ pour G = G(H).

Si G est vide, $\Phi(G)$ est l'ensemble des formes fictives $f_0|j)$ $(j > 1)$ et $\Psi(G)$ est l'ensemble I de tous les entiers positifs.

Théorème. — *L'ensemble* $\Psi(G)$ *est formé de nombres distincts* (265).

---

(1) Nous ne revenons pas sur les définitions et les notations introduites dans la Note précédente (*Comptes rendus*, 234, 1952, p. 770).

CONDITION (A). — *Si la suite* $S = (k_1 \ldots, k_p)$ *pour* $p \geqq 0$, *appartient à la famille non vide* G *et en est une suite* OUVERTE, *la suite* $(S, \varkappa)$ *appartient à* G *quel que soit l'entier positif* $\varkappa$ (270).

Pour $p = 0$, il faut entendre que toutes les suites $(k_1)$ d'un seul terme sont dans G non vide. La condition (A) implique la progressivité.

THÉORÈME. — *La condition* (A) *est nécessaire et suffisante pour que* $\Psi(G)$ *soit identique à l'ensemble* I *des entiers positifs* (distincts) (273).

Si G vérifiant la condition (A) contient la suite S, la famille $G_S$ vérifie la condition (A) quand S est ouverte. Même si S est close dans G, $\Psi(G_S) \equiv I$.

Si, avec $S = (k_1, \ldots, k_p)$, $\Sigma = (k_{p+1}, \ldots, k_q)$, la suite $(S, \Sigma)$ est dans G, les deux formes spéciales $f_{p+q}(S, \Sigma | j)$ et $f_q(\Sigma | j)$ sont ou non, solidairement, la première dans $\Phi(G)$, la seconde dans $\Phi(G_S)$.

Convenons d'ordonner l'ensemble I des entiers composant $\Psi(G)$ conformément à l'*ordination alphabétique* (I, 10) *des formes* $f_p(S | j)$ représentant ces entiers dans $\Phi(G)$, chacun des arguments successifs $k_1, k_2, \ldots, k_p, j$ de $f_p$ étant ordonné dans le sens de la croissance (281). Nous définissons une permutation P(G) de la suite normale (N) des entiers positifs. $N_G$ désignera l'ensemble I ordonné par P(G). Si G existante est vide, $(N_G) = (N)$; P(G) est alors la permutation-unité.

Nous disons que G vérifiant la condition (A), ou vide mais existante, est une famille (progressive) *déterminante* [sous-entendu : d'une permutation de (N)].

Si la famille H est majeure, nous dirons que H vérifie la *condition* (A′) et que H est *déterminante* (majeure), si G(H) vérifie la condition (A).

Avec $S = (k_1, \ldots, k_p)$, soit I(S) l'ensemble des entiers $f_p(S | j)$ quand $j$ décrit I $(j = 1, 2, \ldots)$.

THÉORÈME. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* S *soit une suite de la famille progressive déterminante* G *est que* I(S) *ordonné par* P(G) *soit une section de* $(N_G)$ (284 et 299).

*Si* S *est close dans* G, $f_p(S | j)$ *est le conséquent de* $f_p(S | j-1)$ *dans* $N_G$, *même pour* $j = 1$ (286). Quel que soit S dans G, avec $k_p \geqq 2$, l'entier $m = f_p(S | 0)$ *est ordinalement limite de* $N_G$ *du côté antérieur* (de $m$). *Dans* $e'_m$, ensemble $1, 2, \ldots, m$ ordonné par P(G) et précédé par zéro, *le précédent de* $m = f_p(S_{p-1}, k_p | 0)$ *est* $f_p(S_{p-1}, k_p - 1 | 0)$ (286).

CONDITION B (293). — *La famille de suites finies d'entiers positifs* G *non vide satisfait à la condition* (B), *si toute succession indéfinie* (*de type* $\tau_\omega$) $\zeta = (\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots)$ *est commencée par une suite* $\zeta_q(\varkappa_1, \ldots, \varkappa_q)$ *close dans* G.

Si la famille G est progressive, la condition B implique l'identité $G = G(H)$, H étant une famille majeure. Celle-ci vérifie la condition (B′) : *Toute succession indéfinie* $\zeta$ *commence par une suite de* H.

Restreinte aux seules successions $\zeta = \sigma = (1, 1, \ldots)$ d'une part, et $\zeta = (S, \sigma)$

pour toutes les suites S de G d'autre part, la condition (B) devient respectivement ($b_1$) et ($b_2$).

THÉORÈMES. — *La famille* G *étant progressive déterminante :* 1° *La condition* ($b_1$) *est nécessaire et suffisante pour que* $N_G$ *ait un élément initial* (288).

2° *La condition* ($b_2$) *est nécessaire et suffisante pour que tout entier positif ait un conséquent dans* $N_G$ (289).

En ce cas, tout entier positif $n$ se met sous la forme $f_p(\Sigma|j)$ avec $j \geq 0$, $\Sigma$ étant une suite close de G (la forme n'est pas nécessairement spéciale quand $j=0$). Si $H = H(G)$ est la famille des suites $\Sigma$, le type $T(N_G)$ est alors $T(H) \times \tau_\omega$ (292).

3° *La condition* (B) *est nécessaire et suffisante pour que la permutation* P(G) *soit bien ordonnée* (294).

Par suite, ordonnée alphabétiquement, la famille majeure $H = H(G)$ est bien ordonnée.

THÉORÈME. — *Il y a identité entre les permutations clivées et les permutations déduites de familles déterminantes* G (296).

En conséquence, *la condition nécessaire et suffisante pour que la famille déterminante progressive* G *définisse une permutation spéciale est que* G *vérifie la condition* (B), ou que la famille majeure déterminante $H = H(G)$ vérifie la condition (B′) (304).

Soit $H^\alpha$ ou $H(\alpha)$ la famille majeure définissant la permutation canonique $P^\alpha$; $\alpha$ étant la limite de la suite canonique $\alpha_k$, $H^\alpha$ sera la réunion des familles $[k, H(\alpha_k)]$, celle-ci étant obtenue en faisant précéder par $k$ chaque suite de $H(\alpha_k)$.

## GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations de contact de l'espace.* Note de M. GEORGES BOULIGAND.

Poursuivant l'étude des transformations de contact (TC), j'étends la *propriété de M. Maurice Fréchet* (¹) qui pour chaque élément d'une ligne plane $y=\varphi(x)$ à tangente continue, mais sans courbure, objective l'attribution par une TC d'un unique élément X, Y, Y′. A la condition ($C_1$) posée à cette fin, s'ajoutent, à partir de trois dimensions, des conditions ($C_2$) d'une autre nature.

L'extension à trois dimensions sera seule explicitée, rien de nouveau n'intervenant au delà. Étudions la TC définie par l'égalité géométrique

$$\mathbf{OM} = \mathfrak{T}(x, y, z, p, q) = \mathfrak{T}(m; \varpi)$$

(¹) G. BOULIGAND, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 911. Pour le système aux dérivées partielles rencontré là, n'ont été données que les solutions linéaires en $x$, $y$, $z$. La transformation de Legendre fournit la solution générale, formée de TC menant de chaque plan à un plan parallèle. Les parallélismes minkowskiens s'y distinguent du fait qu'ils changent toute paire Π de plans parallèles en une paire translatée de Π.

dans un entourage E pentadimensionnel d'un élément du premier ordre $(m_0;\ \varpi_0)$ sur lequel les composantes des vecteurs $\mathbf{M}_x + p\mathbf{M}_z$, $\mathbf{M}_y + q\mathbf{M}_z$, $\mathbf{M}_p$ $\mathbf{M}_q$ donnent *une matrice de rang exactement égal à* 2. On se limite au cas où, existant dans E, ces vecteurs y sont fonctions continues de $(m;\ \varpi)$. Sans supposer que $m$ décrive telle ou telle variété, on passe de $(m;\ \varpi)$ à un élément infiniment voisin $(m';\ \varpi')$; d'où pour M un déplacement

$$\Delta\mathbf{M} = \Delta p\ \lceil\overline{\mathbf{M}}_p + \Delta_q\ \lceil\overline{\mathbf{M}}_q + \Delta_x\ \lceil\overline{\mathbf{M}}_x + \Delta y\ \lceil\overline{\mathbf{M}}_y + \Delta z\ \lceil\overline{\mathbf{M}}_z,$$

où le symbole $\lceil\overline{\ \ }$ apposé à celui d'un vecteur, en désigne un second infiniment voisin du premier. Prenons d'abord le cas où, dans E, on peut exprimer $\mathbf{M}_x + p\mathbf{M}_z$, $\mathbf{M}_y + q\mathbf{M}_z$ au moyen de $\mathbf{M}_p$, $\mathbf{M}_q$ *formant une base* (= côtés d'un parallélogramme d'aire $\neq$ 0), cela par des formules

$$\mathbf{M}_x + p\mathbf{M}_z = a\mathbf{M}_p + a'\mathbf{M}_q, \qquad \mathbf{M}_y + q\mathbf{M}_z = b\mathbf{M}_p + b'\mathbf{M}_q.$$

On peut alors écrire dans un voisinage évanescent autour de $(m_0;\ \varpi_0)$

$$(\Delta\mathbf{M} = \Delta p + a\,\Delta x + b\,\Delta y)\lceil\overline{\mathbf{M}}_p + (\Delta q + a'\,\Delta x + b'\Delta y)\lceil\overline{\mathbf{M}}_q + (\Delta z - p\,\Delta x - q\,\Delta y)\lceil\overline{\mathbf{M}}_z,$$

où $a$, $b$, $a'$, $b'$ avoisinent indéfiniment leurs valeurs sur $(m_0;\ \varpi_0)$. Introduisons LA CONDITION $(C_1)$, imposant aux accroissements $\Delta x$, ..., $\Delta q$ de provenir de couples $(m;\ \varpi)$, $(m';\ \varpi')$ tels que

$$\lim_{\substack{(m,\,\varpi)\\(m',\,\varpi')}\to(m_0,\,\varpi_0)} \frac{\Delta z - p\,\Delta x - q\,\Delta y}{|\Delta p + a\,\Delta x + b\,\Delta y| + |\Delta q + a'\,\Delta x + b'\,\Delta y|} = 0.$$

Sur l'ensemble ayant fourni ces couples vérifiant $(C_1)$, adjoignons ce système de CONDITIONS $(C_2)$ : de chaque $(m;\ \varpi)$ par $(\Delta_1 x, \ldots, \Delta_1 q)$, puis par $(\Delta_2 x, \ldots, \Delta_2 q)$ on déduit un $(m';\ \varpi')$ puis un $(m'';\ \varpi'')$ tendant avec $(m;\ \varpi)$ vers $(m_0;\ \varpi_0)$, en s'arrangeant pour qu'il y ait un nombre positif fixe toujours surpassé par les six sinus dans les triangles $mm'm''$, MM'M'' et par le rapport (aire MM'M'' : aire $mm'm''$). Alors, en vertu de $(C_1)$, qui élimine l'influence de $\mathbf{M}_z$, et des $(C_2)$ qui éliminent $\lceil\overline{\mathbf{M}}_p - \mathbf{M}_p^0$, $\lceil\overline{\mathbf{M}}_q - \mathbf{M}_q^0$ dans la détermination de la direction limite du plan $\Delta_1\mathbf{M}$, $\Delta_2\mathbf{M}$, le plan MM'M'' tend vers celui de $\mathrm{M}_p(m_0;\ \varpi_0)$, $\mathrm{M}_q(m_0;\ \varpi_0)$. C'est la *propriété de Fréchet* ou F.

Quand l'aptitude locale de $\mathbf{M}_p$, $\mathbf{M}_q$ à *former une base* disparaît (transformations de seconde classe ou de caractère ponctuel), on choisit une autre base qui sera par exemple celle des vecteurs $\mathbf{M}_x + p\mathbf{M}_z$, $\mathbf{M}_y + q\mathbf{M}_z$ s'il s'agit de parallélismes minkowskiens. Mais le principe employé conduit encore à la même conclusion.

D'une manière générale, outre la condition $(C_1)$, seule requise dans le plan, et l'hypothèse, rappelée ci-dessus pour l'espace ordinaire de non-abaissement au-dessous de $n$ du rang de la matrice citée, les espaces à $n+1$ dimensions sollicitent pour l'extension de F un système de conditions du type $(C_2)$ : non-

aplatissement d'un simplexe $s_n$ et de son conséquent $S_n$ [2], non-évanescence du rapport (étendue $S_n$ : étendue $s_n$). Si $m$ décrit une $V_n$ douée d'éléments de contact du second ordre, le cas où l'un de ces éléments est *critique* offre ce caractère : l'élément du premier ordre $(m_0, \varpi_0)$ que l'on en peut extraire est limite de suites d'éléments $(m; \varpi)$ pour lesquels, $(C_1)$ restant vérifiée, les $(C_2)$ n'ont pas lieu. On peut notamment appliquer F au cas où $m$ décrit, dans l'espace ordinaire, une surface $z = \varphi(x, y)$, où $\varphi$ a sans plus des dérivées premières, fonctions continues de $m$ sur cette surface, sous la seule réserve de pouvoir y prélever les suites d'éléments du premier ordre vérifiant $(C_1)$ et les $(C_2)$.

## GÉOLOGIE. — *La notion de la rétroschistosité.*

Note (*) de MM. **Paul Fourmarier** et **Jean-Marie Graulich.**

L'examen d'une série d'échantillons de roches cristallophylliennes avec schistosité grossière oblique à la foliation, montre que ces joints se sont produits alors que les conditions d'équilibre étaient modifiées par une diminution de la charge statique. Ces joints renferment des minéraux de néoformation rappelant ceux du rétrométamorphisme, d'où la suggestion de les désigner sous le nom général de rétroschistosité.

La schistosité caractérisée par un débitage en feuillets obliques à la stratification est la conséquence du plissement et de la charge [1].

Il existe donc un *front supérieur de schistosité* au-dessus duquel les roches ne sont plus affectées par un tel feuilletage oblique, sauf exceptions locales. Sous ce niveau, la schistosité régionale est de règle, d'abord sous forme de schistosité de fracture, puis de schistosité de flux.

Sous une charge plus grande encore, la schistosité s'atténue pour être remplacée ensuite par le microplissement; il convient d'accepter l'existence d'un front inférieur de schistosité [2]. Sous la zone de microplissement, la cristallinité augmente; c'est le caractère des gneiss et des micaschistes, dans lesquels le débitage s'opère parallèlement à la stratification, jusque dans les charnières des plis; la foliation a pris la place de la schistosité et du microplissement. Dans une série plissée suffisamment épaisse, la succession suivante s'observe de haut en bas :

*a.* zone exempte de schistosité, à part schistosité locale;

---

(2) L'utilisation de conditions de non-aplatissement est devenue fréquente, depuis la thèse de Jean Mirguet (*Ann. Ec. Norm. Sup.*, 51, 1934, p. 241).

(*) Séance du 18 février 1952.

(1) P. Fourmarier, *Principes de géologie*, 3e édition, Paris, Masson, 1950, p. 654 et suivante.

(2) P. Fourmarier, *Archives des Sciences*, 4, Genève, 1951.

*b.* zone de schistosité comprenant successivement schistosité de fracture et schistosité de flux; elle est comprise entre le front supérieur et le front inférieur de schistosité;

*c.* zone de microplissement;

*d.* zone de foliation.

Une telle succession s'accorde avec l'idée d'une relation entre le développement de la schistosité et déformations connexes (microplissement et foliation) et le métamorphisme régional des zones plissées, lié lui aussi à la profondeur, compte tenu, dans un cas comme dans l'autre, de la nature lithologique du matériel affecté.

Dans ces conditions, il est permis de se poser la question suivante : les sollicitations produisant le rétrométamorphisme ne provoquent-elles pas une modification parallèle dans les déformations intimes ? Il semble que la réponse doive être affirmative.

En divers endroits, il nous a été donné d'observer, dans des gneiss et des micaschistes, un feuilletage grossier oblique à la foliation, rappelant la disposition systématique de la schistosité. Deux explications sont possibles : *a.* il s'agit d'une schistosité résiduelle non complètement effacée par la cristallisation ([3]); *b.* on se trouve en présence d'une schistosité postérieure à la foliation, le matériel affecté se trouvant porté dans d'autres conditions d'équilibre.

Les quelques exemples décrits ci-après vont nous permettre de prendre position.

1. Un échantillon récolté à Stintino-Nurra (Sardaigne) par l'un de nous (J.-M. Graulich) ([4]) est d'âge paléozoïque inférieur; c'est une roche gneissique où la foliation est soulignée par des zones minces riches en biotite. L'échantillon montre un feuilletage oblique rappelant une schistosité grossière, et dont les joints sont soulignés par la présence de grains de quartz allongés suivant le feuilletage, ou bien par un placage de muscovite et de chlorite provenant de la transformation de la biotite originelle.

2. Le deuxième échantillon provient de la route du Simplon, un peu en aval du col, sur le versant suisse; il appartient probablement à la partie inférieure des « schistes lustrés ». C'est un micaschiste formé de quartz et biotite, avec grenats. La foliation est marquée par des lits plus riches en biotite accompagnée de muscovite. Des joints obliques à la foliation, du

---

([3]) P. Fourmarier, *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 71, *Bull.*, p. 59-69, Liége, 1947.

([4]) C'est en examinant cet échantillon au microscope que J.-M. Graulich conçut l'idée du développement d'un feuilletage oblique à la foliation par une reprise des efforts sous une charge statique moindre.

type de la schistosité, sont couverts par de la muscovite et de la chlorite, formées aux dépens de la biotite originelle, voire d'une recristallisation de la muscovite.

3. Dans un gneiss à biotite et à muscovite de la région des lacs italiens, se voit un clivage oblique à la foliation; ces joints sont tapissés par de la chlorite et de la muscovite, comme dans l'échantillon précédent.

4. Un échantillon très riche en quartz du niveau des « schistes de Casanna » au voisinage du Col du Grand Saint-Bernard, montre une foliation très apparente soulignée par l'orientation des grains de quartz. Des joints obliques à la foliation sont soulignés par la présence de grains extrêmement fins résultant du broyage du quartz de la roche; les rares cristaux de muscovite de la roche ont été repris dans les joints obliques.

5. Sur la route de Brigue au Simplon, près du pont de la Gander, affleure un micaschiste passant au gneiss, comprenant quartz, muscovite et peu de biotite; des porphyroblastes de feldspath y sont assez abondants. La foliation y est très nette; la roche est, en outre, découpée par des joints obliques de schistosité grossière. A leur endroit, les minéraux phylliteux ont été déplacés et s'orientent suivant les joints; les feldspaths sont brisés, et du quartz et de la muscovite ont cristallisé dans les fentes. Les joints obliques sont donc postérieurs à la foliation, mais il ne semble pas qu'il y ait eu une modification des minéraux originels.

*En conclusion*, les échantillons décrits sont affectés par une schistosité grossière, oblique à la foliation; les joints de clivage sont remplis de minéraux provenant de la remise en mouvement et de la transformation éventuelle des éléments constitutifs de la roche; ces minéraux de néoformation sont caractéristiques d'une zone d'isométamorphisme moins profonde; il s'est donc produit suivant ces joints, une action comparable au rétrométamorphisme ou métamorphisme régressif. Comme pour celui-ci, c'est la conséquence d'une reprise des efforts dynamiques dans des conditions de charge moindre, c'est-à-dire après que l'érosion avait déjà marqué son influence sur l'orogène.

Il est possible, par ce moyen, de dire si la schistosité est antérieure ou postérieure à la foliation; dans ce dernier cas, il paraîtra sans doute convenable d'employer un vocable nouveau et de désigner le feuilletage oblique sous le nom de *rétroschistosité* à mettre en parallèle avec le rétrométamorphisme.

CYTOLOGIE. — *Le centrosome des leucocytes de Vertébrés étudié par microcinématographie en contraste de phase et au microscope électronique* (1). Note de MM. **Albert Policard** et **Marcel Bessis**.

Étude du centrosome des leucocytes de Vertébrés par microcinématographie en contraste de phase et au microscope électronique. Aspect homogène et clair de cette formation. Mouvements centripètes et centrifuges des granulations cytoplasmiques entre lui et la surface du granuloplasma. Ses mouvements rythmiques. Déformation du noyau à son contact. Son inertie apparente.

La présence, en dehors des mitoses, d'un centrosome dans les cellules leucocytaires est connue depuis longtemps. (Flemming (2), M. Heidenhain (3), Van der Stricht (4), etc.)

Il a été étudié jusqu'à présent à l'aide des méthodes cytologiques classiques, c'est-à-dire dans des conditions qui sont loin d'exclure la formation d'artefacts. Ainsi s'explique l'imprécision des connaissances à son sujet. En particulier, en dehors des travaux bien connus de R. Chambers (5) sur le centrosome des œufs en voie de division, les études de cet organe cellulaire sur des éléments vivants en dehors des mitoses sont très rares. En ce qui concerne les leucocytes, nous n'avons pu relever que ceux de M. Bessis et M. Locquin (6).

Les faits signalés dans cette Note se rapportent à l'application à des leucocytes (granulocytes, lymphocytes, monocytes de Triton, de Grenouille et d'Homme) de deux techniques, la microcinématographie en contraste de phase sur des éléments vivants et la microscopie électronique sur des éléments fixés par l'acide osmique. En contraste de phase, les cellules sont examinées entre lame et lamelle, soit libres dans le milieu, soit après étalement spontané sur lamelle recouverte de formvar. Les cellules étalées sont seules utilisées pour la préparation des moulages ombrés pour la microscopie électronique.

Sur des cellules entre lames et lamelles, suivant la technique habituelle en microcinématographie, le centrosome apparaît comme un petit territoire cytoplasmique homogène, clair, généralement sphérique ou ova-

---

(1) Le mot de centrosome est employé ici avec le sens qui lui fut donné par E. van Beneden et par Boveri, qui le découvrirent et l'étudièrent dès 1876. Il est équivalent aux termes de Sphère et de Centre cellulaire, mais non à celui de centriole qui correspond, on le sait, à des formations très différentes.

(2) *Arch. f. mikr. Anat.*, 37, 1890.

(3) *Anat. Anz.*, 6, 1891; *Arch. f. mikr. Anat.*, 43, 1894.

(4) *Verh. d. deut. anat. Gesells.*, Göttingen, 1893.

(5) E. V. Cowdry, *General Cytology*, 1924, chap. 5, p. 235.

(6) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 483.

laire, de 3 μ environ. Ses limites sont floues et marquées seulement par l'absence de toute granulation, ce qui le distingue du reste du cytoplasma. En contact avec lui se trouve le granuloplasma rempli de granulations entraînées par des mouvements allant du centrosome à la périphérie et vice versa. Les images observées évoquent exactement celles décrites par R. Chambers dans les œufs en mitose.

Les rapports de ces mouvements radiaires, du type de ceux des asters, avec une cyclose générale, n'ont pu être exactement déterminés. Ces déplacements de granulations à partir du centrosome ne sont pas réguliers. Ils présentent des variations et des irrégularités. Tout se passe comme si des granulations étaient, par moment, subitement entraînées par la rétraction rapide d'un filament cytoplasmique élastique revenant brusquement sur lui-même. Ces irrégularités du déplacement des granulations sont certaines, mais leur déterminisme échappe encore.

Le centrosome est, en général, au contact du noyau qui se moule sur lui et prend alors l'aspect réniforme bien connu. Entre les deux formations, le contact paraît étroit, sans espace intermédiaire visible pourvu de granulations. Quand le noyau est lobé, le centrosome est entouré par les lobes nucléaires. En fait, sur le film cinématographique, le noyau est toujours l'élément malléable, peu consistant, qui change constamment de forme et se moule sur le centrosome. Celui-ci, au contraire, est l'élément plus dur, mécaniquement plus résistant et plus solide.

Le centrosome, cependant, n'est pas une formation immobile. Il présente des mouvements oscillatoires propres indiscutables et tout à fait singuliers. L'amplitude de ces mouvements de va et vient est de l'ordre de 3 à 7 μ. Dans les conditions des observations, c'est-à-dire à la température de la chambre, ils se font au rythme de une oscillation par minute environ. Les films accélérés permettent de les apprécier nettement. L'axe de ces oscillations est parallèle au grand axe du noyau et au plan d'adhésion de la cellule au support.

La signification physiologique de ces mouvements oscillatoires échappe encore. Ils sont liés à l'activité vitale de l'élément. Dans les manifestations morphologiques qui précèdent la mort de la cellule, après la cavulation des chondriosomes et avant l'homogénisation du noyau, le centrosome paraît s'effacer progressivement comme s'il se liquéfiait. Cette liquéfaction se manifeste par la pénétration des granulations dans le territoire centrosomique et la disparition de la déformation nucléaire.

Les films microcinématographiques en contraste de phase, permettent une autre constatation d'un certain intérêt biologique. On voit, assez souvent, l'élément cellulaire tout entier autour du centrosome. Autour de ce point relativement fixe, dans une série de mouvements de directions diverses, la cellule décrit des déplacements variés. Tout se passe

comme si le centrosome présentait une inertie plus grande que le reste de la cellule. Peut-être ce fait est-il dû à une viscosité plus grande des limites du territoire cellulaire qui constitue le centrosome ? Des recherches sont en cours, pour élucider le mécanisme de ce phénomène particulièrement difficile à préciser.

Sur des replica convenablement ombrées, la microscopie électronique montre le centrosome comme une sorte de colline dominant le plateau que constituent le noyau cellulaire moins surélevé et la couche encore plus mince du cytoplasma.

M. **Henri Beghin** fait hommage à l'Académie des deux volumes de son *Cours de mécanique théorique et appliquée à l'usage des ingénieurs et des étudiants de Facultés*.

M. **Jean Cabannes** présente à l'Académie un ouvrage de M[lle] Yvette Cauchois, professeur à la Sorbonne, sur la Physicochimie, ouvrage intitulé : *Atomes, Spectres, Matière*, dont il a écrit la *Préface*.

L'ouvrage suivant est présenté par M. **Charles Maurain** : *L'Astrologie*, par Paul Couderc.

## DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Lebeau**, **Albert Portevin**, **Pierre Jolibois**, **Louis Hackspill**, **Paul Pascal** sont désignés pour représenter l'Académie dans le Comité d'honneur du Centenaire de la naissance d'**Henri Moissan**, qui sera célébré au cours de l'année 1952.

La délégation française à l'Assemblée générale de l'Union internationale de mathématiques, qui doit se tenir à Rome les 6, 7 et 8 mars 1952, est constituée ainsi qu'il suit : MM. **Émile Borel**, **Paul Montel**, **Joseph Pérès**, **Arnaud Denjoy**, Membres de l'Académie, **Albert Châtelet**, **Georges Valiron**, **Henri Cartan**, **Marcel Brelot**.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** annonce la réunion, à Grenoble, du 15 au 19 avril 1952, du **77e Congrès des Sociétés Savantes de Paris et des Départements**.

M. le **Ministre des Affaires étrangères** signale la fondation, en Italie, du **Prix Cortina Ulisse**, qui doit être décerné en 1952 à un Ouvrage de Biochimie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion*, publié par l'Observatoire de Juvisy, 1952.

2° Istituto superiore di Sanita, Rome. *Disegni anatomici di Antonio Canova*, par Massimo Pantaleoni.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Variations de l'onctuosité des lubrifiants en présence de fortes pressions.* Note (*) de M. **Grégoire Volovick**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Extension aux hautes pressions des résultats exposés dans une Note antérieure sur les particularités que présente l'onctuosité des huiles de graissage.

Pour étudier l'onctuosité des lubrifiants à des pressions allant de 1 à 35 kg, nous avons construit une bombe métallique susceptible de résister à ces pressions. Elle comporte :

1° Une cloche métallique qui porte à sa partie inférieure un rebord ; sur la cloche elle-même sont fixés un manomètre et deux robinets à pointeaux, pour faire le vide ou introduire le gaz à étudier. La paroi comporte une fenêtre en plexiglas à travers laquelle peuvent se faire les lectures;

2° La cloche est fixée, par l'intermédiaire de son rebord, sur une plaque métallique où l'on pose un onctuosimètre de Charron (1).

L'étanchéité est assurée par des joints au plomb qui pénètrent dans des rainures pratiquées dans la plaque et le rebord de la cloche. Le serrage est assuré par 18 boulons spéciaux.

Rappelons que le coefficient de frottement $f$ est donné, lorsque l'équilibre est atteint, par la formule

$$f=\frac{\log T_1-\log T_2}{\pi \log e}.$$

Si F est le coefficient de frottement à sec après une préparation bien définie du cylindre et de la chaînette de l'onctuosimètre et si $f$ est ce même coefficient

(*) Séance du 4 février 1952.

(1) *Voir* G. Volovick, *Groupement français pour le développement des recherches aéronautiques*, Note technique n° 23.

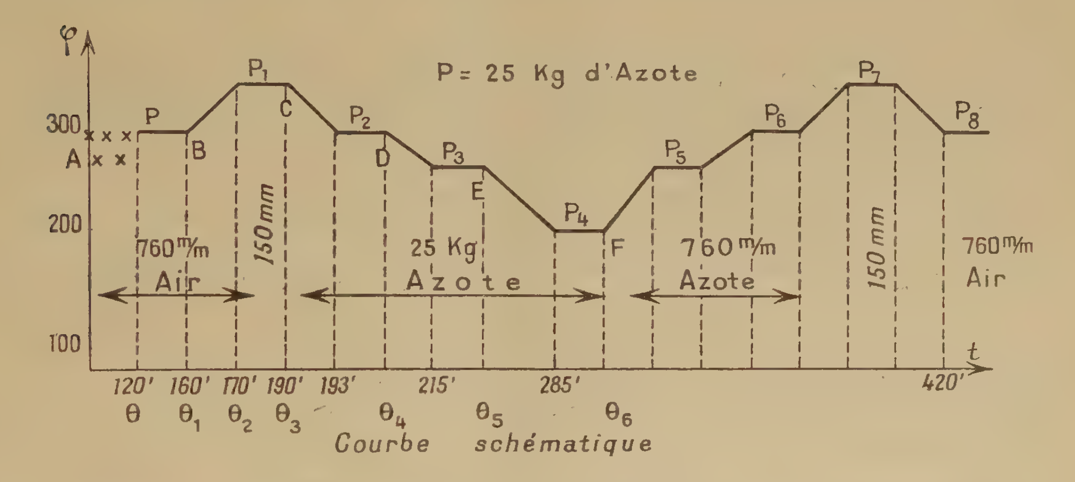
de frottement en présence du lubrifiant à étudier, l'onctuosité $\varphi$ est définie par

$$\varphi = \frac{F - f}{F}.$$

L'appareil de Charron a été légèrement modifié, en particulier l'entraînement a lieu par un moteur dont l'alimentation est assurée à travers un bouchon isolant percé dans la plaque et nous avons ajouté un dispositif pour enregistrer automatiquement sur une bande de papier quadrillé les tensions des dynamomètres.

Nous insisterons sur les résultats qui ont été obtenus avec les lubrifiants utilisés pour les compresseurs frigorifiques.

Pour permettre une interprétation ultérieure facile des courbes, indiquons schématiquement, dans les cas où la pression d'azote est de 25 kg, la suite des phénomènes observés.




Courbe schématique

Portons en abscisse le temps $t$ et en ordonnée $\varphi$ et supposons que la pression extérieure initiale soit la pression normale $P = 760$ mm, la courbe $\gamma$ représentative de $\varphi$ part d'un point A, se présente d'abord sous une forme irrégulière, (sur le schéma : représentée par des points); puis au bout d'un certain temps $\Theta$ (qui peut atteindre 2 h) présente un palier horizontal P parfaitement stable.

Si alors à une époque $\theta$, choisie arbitrairement et qui correspond à un certain point B de $\gamma$, on amène la pression à $p = 150$ mm, $\gamma$ présente un point anguleux, $\varphi$ croît, puis à une époque $\theta_2$ s'amorce un palier provisoire $P_1$, dont l'ordonnée est supérieure à celle de P ([2]).

Si comme précédemment, à un instant $\theta_3$ choisi arbitrairement, une fois que le palier $P_1$ est stabilisé, on remplit la bombe d'azote sous la pression de 25 kg, $\gamma$ présente alors un point anguleux C puis presque immédiatement s'amorce

([2]) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1354.

un nouveau palier provisoire $P_2$ auquel correspond une diminution de $\varphi$. Au bout de 20 mn, on rencontre à nouveau un point anguleux D puis un autre palier $P_3$ qui est suivi également d'un point anguleux E et enfin d'un palier définitif $P_4$, les indications de l'appareil restant identiques à elles-mêmes quelle que soit la durée de l'expérience (15 h et plus).

Il est à remarquer que les temps de transitions (passage d'un palier à un autre) sont de l'ordre de 45 à 65 secondes. Lorsqu'on revient ensuite aux conditions initiales, on repasse par les mêmes paliers : $P_5$, $P_6$, $P_7$, $P_8$ (*voir* schéma).

Les expériences qui viennent d'être citées montrent le rôle extrêmement important joué par la pression du gaz au contact de l'huile. L'adsorption du gaz par la paroi croît avec la pression, et le gaz tend de plus en plus à se substituer au lubrifiant et l'onctuosité diminue, ce qui est en accord avec les expériences sous basses pressions, présentées dans la Note précédente [2].

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Existence de solutions pour des systèmes d'équations opératorielles intégrales à limite variable.* Note de M. **Roland Guy**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Soit le système d'équations intégrales opératorielles

$$(1)\qquad \mathcal{U}_i(t, t_0) = \mathcal{U}_i^0(t, t_0) + \int_{t_0}^{t} \sum_{j=1}^{\infty} \mathcal{F}_{ij}(t, \tau)\, \mathcal{U}_j(\tau, t_0)\, d\tau \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, \infty),$$

qu'on peut transformer, ainsi que nous l'avons fait dans le paragraphe 1 d'une précédente Note [1], en

$$(2)\qquad X_i(t) = X_i^0(t) + \int_{t_0}^{t} \sum_{j=1}^{\infty} \mathcal{F}_{ij}(t, \tau)\, X_j(\tau)\, d\tau.$$

Nous démontrerons d'abord l'existence des solutions pour un système de $n$ équations à $n$ inconnues : $i, j = 1, 2, \ldots, n$. Nous supposerons que nous sommes dans les conditions du paragraphe 2 ($N_1$) pour chaque $\mathcal{F}_{ij}$ et $X_j$, et que les $X_j^0$ sont bornés dans leur ensemble par un nombre B. On peut introduire des approximations successives en prenant les $n$ fonctions $X_j^0(t)$ pour fonctions initiales et écrire

$$(3)\qquad \left\{\begin{array}{l} X_i^{(0)}(t) = X_i^0(t), \qquad X_i^{(1)}(t) = \int_{t_0}^{t} \sum_{j=1}^{n} \mathcal{F}_{ij}(t, \tau)\, X^{(0)}(\tau)\, d\tau, \qquad \ldots, \\ X_i^{(h)}(t) = \int_{t_0}^{t} \sum_{j=1}^{n} \mathcal{F}_{ij}(t, \tau)\, X^{(h-1)}(\tau)\, d\tau, \qquad \ldots. \end{array}\right.$$

---

[1] *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 288, que nous noterons ($N_1$). Nous avons adopté ici les mêmes notations que dans ($N_1$).

Alors, de la même manière que dans le paragraphe 3 ($N_1$), si $f_{ij}$ est la borne de $\mathcal{F}_{ij}$ et $f$ la borne supérieure des nombres $f_i = \sum_{j=1}^{n} f_{ij}$ que l'on rencontre dans le calcul, on a

$$a. \qquad \| X_i^{(h)}(t) \| \leqq f^h \frac{(t-t_0)^h}{h!}.$$

*b*. Les séries d'itérés, étant donné *a*, convergent fortement quel que soit $i$. On peut de même former des opérateurs itérés $\mathcal{F}_{ir}^{(h)}(t, \tau)$ et des opérateurs résolvants $\Gamma_{ir}(t, \tau)$ :

$$(4) \qquad \Gamma_{ir}(t, \tau) = \sum_{h=1}^{\infty} \mathcal{F}_{ir}^{(h)}(t, \tau),$$

$$(5) \qquad \mathcal{F}_{ir}^{(h)}(t, \tau) = \int_{\tau}^{t} \sum_{j=1}^{n} \mathcal{F}_{ij}(t, \xi)\, \mathcal{F}_{jr}^{(h-1)}(\xi, \tau)\, d\xi.$$

Les séries $\Gamma_{ir}$ convergent au sens de ($N_1$) (§ 4).

2. L'inégalité (3) ($N_1$) ne suffit plus pour majorer les séries d'itérés dans le cas d'un système à une infinité dénombrable d'inconnues, il faut étendre en plus l'inégalité triangulaire généralisée à une infinité de termes. Si $X = \sum_i^{\infty} X^i$ est une série fortement convergente de l'espace de Hilbert on a

$$(6) \qquad \| X \| = \left\| \sum_{i=1}^{\infty} X^i \right\| \leqq \sum_{i=1}^{\infty} \| X^i \|,$$

ce qui est facile à démontrer au moyen des propriétés du produit scalaire et d'un théorème sur les suites fortement convergentes.

3. Nous supposerons, outre les conditions du paragraphe 1, que les séries $\sum_j^{\infty} \mathcal{F}_{ij}(t, \tau) X_j^0(\tau)$ convergent fortement et que les suites $\mathcal{F}_{ij}$ sont uniformément convergentes ([2]). On écrit les approximations successives comme dans le paragraphe 1 avec $n = \infty$ dans chaque somme. En utilisant les inégalités (6) et (3) ($N_1$), on montre que

$$\| X_i^{(h)} \| \leqq B \sum_j^{\infty} f_{ij} \sum_r^{\infty} f_{jr} \ldots \sum_v^{\infty} f_{uv} \frac{(t-t_0)^h}{h!}.$$

Ici chaque $f_i$ est la limite d'une série convergente, c'est, pour $i$ variant de 1 à l'infini, un ensemble infini borné qui possède une borne supérieure $f$, l'inéga-

([2]) *Cf.* J. DELSARTE, *Mémorial Sc. Math.*, p. 22, Gauthier-Villars, Paris, 1932.

lité précédente s'écrira alors

$$\|X_i^{(h)}\| \leq B f^{(h)} \frac{(t-t_0)^h}{h!} \qquad (\text{pour tout } i = 1, \ldots, \infty). \tag{7}$$

La démonstration de la convergence s'achève comme dans le paragraphe 3 ($N_1$). Il est possible d'introduire, comme dans le paragraphe 1 des opérateurs itérés et résolvants. Pour montrer que les séries correspondant à (4) convergent, on remarque que $\sum_r^{\infty} \mathcal{F}_{jr} X^0$ étant fortement convergente, l'opérateur produit $G_{ir} = \mathcal{F}_{ij} \mathcal{F}_{jr}$ donne, lui aussi, naissance à une série du même type et qu'on a, si $f_{ij}$, $f'_{jr}$, $g_{ir}$ sont respectivement les bornes de $\mathcal{F}_{ij}$, $\mathcal{F}_{jr}$ : $G_{ir}$, $g_{ir} \leq f_{ij} f'_{jr}$, quels que soient $i$ et $r$. Ainsi

$$\|\mathcal{F}_{ir}^{(h)}(t, \tau) X^0\| \leq B \sum_j^{\infty} f_{ij} \sum_h^{\infty} f_{jh} \ldots \sum_s^{\infty} f_{ms} f'_{sr} \frac{(t-\tau)^{h-1}}{(h-1)!},$$

ou encore, en introduisant la borne $f$ précédente,

$$\|\mathcal{F}_{ir}^{(h)}(t, \tau) X^0\| \leq B f^{h-1} \sum_s f'_{sr} \frac{(t-\tau)^{h-1}}{(h-1)!}. \tag{8}$$

Le terme général étant majoré par la quantité ci-dessus, la démonstration de convergence s'achève comme toujours.

On montre facilement que toutes les propriétés des paragraphes 3 et 4 de ($N_1$) subsistent moyennant les conditions supplémentaires exigées ici. Ainsi la solution explicite de (2) est fournie par le système de solutions

$$X_i(t) = X_1^0(t) + \int_{t_0}^{t} \sum_{j=1}^{\infty} \Gamma_{ij}(t, \tau) X_j^0(\tau)\, d\tau. \tag{9}$$

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Le calcul des perturbations en Mécanique quantique.* Note de M. **Marcel Mayot**, présentée par M. Gaston Julia.

On indique un procédé de formation du polynome caractéristique d'une matrice dont les éléments sont des quantités algébriques semblables auxquelles il n'est pas possible d'assigner directement une valeur numérique, les calculs s'effectuent par récurrence ; dans la plupart des applications la matrice est symétrique ou hermitienne.

Dans une précédente Note [1] j'ai indiqué un procédé de formation du polynome caractéristique d'une matrice hermitienne d'ordre $n$ assez élevé, lorsque certains éléments sont nuls ; je considère ici une matrice quelconque

$$A = \|a_{ik}\|.$$

---

[1] *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1426.

Les éléments $a_{ik}$ sont des quantités algébriques dont la valeur numérique ne peut être fixée à l'avance.

On peut remplacer chaque élément $a_{ii}$ par

$$a_{ii} = -(\mathrm{A}_i + a_{i1} + a_{i2} + \ldots + a_{ip} + \ldots + a_{in}) \qquad (p \neq i).$$

Il suffit de prendre pour cela

$$\mathrm{A}_i = -(a_{i1} + a_{i2} + \ldots + a_{ip} + \ldots + a_{in}) \qquad (i = 1, 2, \ldots, p, \ldots, n).$$

Les nouveaux coefficients $\mathrm{A}_i$ conservent la même forme que les éléments $a_{ik}$.
On écrit les développements :

$$\mathrm{D}_2 = \begin{vmatrix} -(\mathrm{A}_1 + a_{12}) & a_{12} \\ a_{21} & -(\mathrm{A}_2 + a_{21}) \end{vmatrix} = \mathrm{A}_1\mathrm{A}_2 + \mathrm{A}_1 a_{21} + \mathrm{A}_2 a_{12},$$

$$-\mathrm{D}_3 = \mathrm{A}_1\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3 + \mathrm{A}_2\mathrm{A}_3\alpha_1^3 + \mathrm{A}_3\mathrm{A}_1\alpha_2^3 + \mathrm{A}_1\mathrm{A}_2\alpha_3^3 + \mathrm{A}_1\alpha_{23}^3 + \mathrm{A}_2\alpha_{31}^3 + \mathrm{A}_3\alpha_{12}^3,$$

$$\mathrm{D}_4 = \mathrm{A}_1\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3\mathrm{A}_4 + \mathrm{A}_2\mathrm{A}_3\mathrm{A}_4\alpha_1^4 + \ldots + \mathrm{A}_3\mathrm{A}_4\alpha_{12}^4 + \ldots + \mathrm{A}_4\alpha_{123}^4 + \ldots,$$

$$-\mathrm{D}_5 = \mathrm{A}_1\mathrm{A}_2\mathrm{A}_3\mathrm{A}_4\mathrm{A}_5 + \mathrm{A}_2\mathrm{A}_3\mathrm{A}_4\mathrm{A}_5\alpha_1^5 + \ldots$$
$$+ \mathrm{A}_3\mathrm{A}_4\mathrm{A}_5\alpha_{12}^5 + \ldots + \mathrm{A}_4\mathrm{A}_5\alpha_{123}^5 + \ldots + \mathrm{A}_5\alpha_{1234}^5 + \ldots.$$

Dans ces expressions tous les termes sont affectés du signe positif et ont pour coefficient l'unité; il n'y a pas de termes semblables. Chaque terme est formé à partir d'une combinaison des $\mathrm{A}_i$; d'après le choix même des $\mathrm{A}_i$, il n'y a pas de terme indépendant des $\mathrm{A}_i$.

Les coefficients tels que $\alpha_{ijk}^n$ sont des combinaisons linéaires des $a_{ik}$ qui se calculent de proche en proche : on a, en effet

$$\alpha_1^3 = a_{12} + a_{13}, \qquad \alpha_1^4 = a_{12} + a_{13} + a_{14}, \qquad \ldots.$$

De même $\alpha_{12}^3$ s'exprime par un développement de la forme $\mathrm{D}_2$ en prenant

$$\mathrm{A}_1 = a_{13}, \qquad \mathrm{A}_2 = a_{23},$$

$\alpha_{12}^4$ s'exprime par un développement de la forme $\mathrm{D}_2$ en prenant

$$\mathrm{A}_1 = a_{13} + a_{14}, \qquad \mathrm{A}_2 = a_{23} + a_{24}, \qquad \ldots.$$

Ensuite $\alpha_{123}^4$ s'exprime à partir de $\mathrm{D}_3$ en prenant

$$\mathrm{A}_1 = a_{14}, \qquad \mathrm{A}_2 = a_{24}, \qquad \mathrm{A}_3 = a_{34},$$

$\alpha_{123}^6$ s'exprime à partir de $\mathrm{D}_3$ en prenant

$$\mathrm{A}_1 = a_{14} + a_{15} + a_{16}, \qquad \mathrm{A}_2 = a_{24} + a_{25} + a_{26}, \qquad \mathrm{A}_3 = a_{34} + a_{35} + a_{36}.$$

La généralisation est facile.

Le nombre de termes formant chacune de ces expressions est plus élevé que dans le développement classique d'un déterminant, mais le calcul de proche en proche est plus commode et l'on bénéficie dans une plus large mesure des calculs effectués précédemment.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie relativiste des forces nucléaires. II. Équivalence avec le formalisme de Bethe et Salpeter.* Note (*) de M. **Maurice Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que le formalisme décrit dans une Note précédente ([1]) conduit à des résultats identiques à ceux que l'on peut déduire de l'équation covariante de Bethe et Salpeter ([2]).

Nous développons la fonction d'onde de B. S. en série de Fourier de la manière suivante :

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{i,j} \sum_{1,2} \int \mathbf{A}_{ij}(p_1, p_2)\, u_i^{(1)}(\mathbf{p}_1)\, u_j^{(2)}(\mathbf{p}_2)\, e^{i(p_1x_1+p_2x_2)}\, d^4x_1\, d^4x_2, \tag{1}$$

où $u_i^{(r)}(\mathbf{p}_r)$ est l'amplitude de la fonction d'onde de Dirac pour une particule libre de moment $\mathbf{p}_r$ et d'énergie $E_i(\mathbf{p}_r) = \varepsilon_i(p^2 + M^2)^{\frac{1}{2}}$, avec $\varepsilon_1 = +1$, $\varepsilon_2 = -1$. Dans le système du centre de gravité, les amplitudes $\mathbf{A}_{ij}$ sont solutions de l'équation ([3])

$$\mathbf{A}_{ij}(\mathbf{p}, p_0) = \frac{1}{(\Lambda_i - p_0)(\Lambda_j - p_0)} \sum_{k,l} \frac{\lambda}{2\pi i} \int \frac{\Gamma_{ik}^{(1)}\Gamma_{jl}^{(2)}\mathbf{A}_{kl}(\mathbf{p}+\varkappa,\, p_0+\varkappa_0)\, d^3\varkappa\, d^3\varkappa_0}{\varkappa^2 - \varkappa_0^2 + \mu^2 - i\eta}, \tag{2}$$

où l'on a posé $2\Lambda_i = W - 2E_i(p) + i\varepsilon_i\eta$, $\lambda = g^2(2\pi)^{-3}$ et

$$\Gamma_{ik}^{(r)} = \bar{u}_i^{(r)}(\mathbf{p}_r)\, \gamma_4^{(r)}\, \mathcal{O}^{(r)}\, u_k^{(r)}(\mathbf{p}_r + \varepsilon_r \varkappa), \tag{3}$$

$\mathcal{O}^{(r)}$ étant un opérateur qui dépend de l'interaction considérée. Lorsque les temps des deux particules coïncident, l'amplitude correspondante

$$\mathbf{a}_{ij}(p) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}_{ij}(\mathbf{p}, p_0)\, dp_0 \tag{4}$$

est directement comparable aux quantités $\mathbf{a}_\lambda^{(m',n)}$ introduites dans I. Pour obtenir l'équation satisfaite par $\mathbf{a}_{ij}$, nous recherchons d'abord la solution de (2) à l'approximation « adiabatique ». Dans ce but, nous remplaçons, dans l'inter-

---

(*) Séance du 18 février 1952.

([1]) M. Lévy, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 815. Cette Note sera désignée par I dans la suite.

([2]) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 309 (A); 84, 1951, p. 1232. Ce Mémoire sera désigné par (B. S.) dans ce qui suit. *Voir* également M. Gell-Mann et F. Low, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 350; M. Jean, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 602.

([3]) Nous n'utilisons, dans ce qui suit, que le premier terme de l'interaction de (B. S.) (approximation dite « de l'échelle »). Les résultats de la présente Note peuvent, toutefois, être étendus sans difficulté de principe aux autres termes de l'interaction.

action de B. S., la fonction $\Delta_F(\mathbf{x}, x_4)$ de Feynman par

$$\delta(x_4)\int_{-\infty}^{+\infty}\Delta_F(\mathbf{x}, x_4)\,dx'_4.$$

Il vient

$$(5)\qquad \big(W - 2E_i(p)\big)\mathbf{a}_{ij}^{(0)}(\mathbf{p}) = -\lambda\varepsilon_i\delta_{ij}\sum_k\int\frac{\Gamma_{ik}^{(1)}\Gamma_{jl}^{(2)}\mathbf{a}_{kk}^{(0)}(\mathbf{p}+\varkappa)\,d^3\varkappa}{\varkappa^2+\mu^2},$$

$$(6)\qquad \mathbf{A}_{ij}^{0}(\mathbf{p}, p_0) = \frac{2\varepsilon_i\Lambda_i\mathbf{a}_{ii}^{(0)}(\mathbf{p})}{(\Lambda_i - p_0)(\Lambda_j - p_0)}.$$

Nous introduisons l'expression (6) à droite de (2) et nous itérons cette dernière équation un nombre arbitraire de fois, ce qui conduit à l'équation cherchée, dans laquelle l'interaction est définie par une série de puissances de $\lambda$. Nous distinguons, comme dans I, deux cas particuliers.

1° *On néglige les créations de paires virtuelles.* — Seules interviennent, dans ce cas, les composantes correspondant à $i=j=1$. Posant $\mathbf{a}_{11}(\mathbf{p})=\mathbf{a}(\mathbf{p})$, nous obtenons l'équation

$$(7)\qquad \big(W - 2E(p)\big)\mathbf{a}(\mathbf{p}) = 2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{\lambda}{2}\right)^n \times\int\frac{D^{(n)}(\mathbf{p}, \varkappa_1, \ldots, \varkappa_n)}{\omega_{\varkappa_1}\ldots\omega_{\varkappa_n}}\mathbf{a}(\mathbf{p}+\varkappa_1+\ldots+\varkappa_n)\,d^3\varkappa_1\ldots d^3\varkappa_n,$$

où nous avons posé $\omega_\varkappa = (\varkappa^2+\mu^2)^{\frac{1}{2}}$ et

$$(8)\qquad D^{(n)} = \frac{\left\{\begin{array}{l}\prod_{q=1}^{n-1}[\Gamma^{(1)}(\mathbf{p}+\varkappa_1+\ldots+\varkappa_{q-1}, \mathbf{p}+\varkappa_1+\ldots+\varkappa_q)\\ \times\Gamma^{(2)}(-\mathbf{p}-\varkappa_1-\ldots-\varkappa_{q-1}, -\mathbf{p}-\varkappa_1-\ldots-\varkappa_q)]\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}\prod_{q=1}^{n}[W - E(\mathbf{p}+\varkappa_q+\ldots+\varkappa_n) - E(\mathbf{p}+\varkappa_1+\ldots+\varkappa_n) - \omega_{k_1}-\ldots-\omega_{k_q}]\\ \times\prod_{q=1}^{n-1}[W - E(\mathbf{p}) - E(\mathbf{p}+\varkappa_{q+1}+\ldots+\varkappa_n) - \omega_{k_{q+1}}-\ldots-\omega_{k_n}]\end{array}\right\}}.$$

On vérifie que (7) et (8) sont identiques à (4) et (7) de I, si, dans ces dernières équations, on exclut les processus virtuels impliquant, dans les diagrammes de Feynman correspondants, le croisement des lignes d'univers des mésons.

2° *On néglige les états intermédiaires où le nombre de mésons est supérieur à un.* — On obtient, dans ce cas, l'équation

$$(9)\qquad [W - E_i(p) - E_j(p)]\mathbf{a}_{ij}(\mathbf{p}) = -\lambda\sum_{k,l}\int\Gamma_{ik}^{(1)}\Gamma_{jl}^{(2)}\mathcal{K}_{i,j}^{k,l}(\mathbf{p}, \mathbf{p}+\varkappa)\mathbf{a}_{kl}(\mathbf{p}+\varkappa)\,d^3\varkappa,$$

avec

$$\mathcal{K}_{i,j}^{k,l} = \frac{c_{ij}^{kl}}{4\omega_\chi} \sum_{\mu=i,i} \sum_{\nu=k,l} \frac{\varepsilon_\mu \varepsilon_\nu}{\omega_\chi - \varepsilon_\mu \Lambda_\mu(\mathbf{p}) - \varepsilon_\nu \Lambda_\nu(\mathbf{p}+\chi)}, \tag{10}$$

où l'on a posé $c_{ij}^{kl} = 1 - (1/4)(\varepsilon_i - \varepsilon_k)(\varepsilon_j - \varepsilon_l)$. On vérifie encore que l'équation (9) conduit au même résultat que [1, (8)] si, dans ces deux équations, les amplitudes autres que $\mathbf{a}_{11}(\mathbf{p})$ et $\mathbf{a}_\lambda^{(0,0)}$ respectivement sont éliminées par substitutions successives.

SPECTROSCOPIE. — *Quelques remarques sur les spectres d'absorption infrarouges (entre* 10 *et* 15 μ) *d'ionones, d'irones (méthyl-6 ionones) et de dérivés.* Note de MM. **Yves-René Naves** et **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les spectres d'absorption, entre 10 et 15 μ, d'ionones, d'irones (méthyl-6 ionones) et de leurs dérivés présentent une grande complexité, par suite de la surperposition d'effets d'origines diverses : la plus grande prudence doit être apportée dans l'identification de maxima d'absorption avec la présence de doubles liaisons (dans la chaîne aliphatique, le cycle, etc.), comme pour l'usage de ces résultats en vue de dosages quantitatifs.

Après l'étude, dans la région 5, 6-6, 3 μ ([1]), nous avons relevé, de 10 à 15 μ environ, les spectres d'absorption de substances apparentées à l'α-ionone (homologues, dérivés par hydrogénation, isomères), qui, comme les spectres Raman précédemment décrits ([2]), se présentent comme très complexes. Aussi, *les essais d'interprétation aussi bien qualitatifs* (I), *que quantitatifs* (II), *de nos résultats ne peuvent-ils s'effectuer que par une méthode comparative*. Celle-ci demande un matériel expérimental important, que nous avons pu réunir en surmontant des difficultés dont l'exposé n'est plus à faire ([3]). Soulignons que nous nous sommes efforcés de n'étudier que des substances dont l'identité et le degré de pureté ont été éprouvés au moyen de diverses techniques.

1. *a. Liaison éthylénique de la chaîne latérale (isomères α, β ou γ) et liaison semi-cyclique* (γ). — Nous comparerons entre eux des composés analogues, dans lesquels la première apparaît ou bien fait défaut, par exemple : α-ionone, dihydro-α-ionone, *cis*-dihydro-ionone, *cis*-tétrahydro-ionone, dihydro-α-ionol, *cis*-tétrahydro-ionol. On peut associer à la liaison —CH=CH— de la chaîne latérale une forte absorption entre 980 et 1000 cm$^{-1}$, au lieu de la position « normale » 965-980 cm$^{-1}$. Ce déplacement est probablement dû à la proximité des liaisons C=C et C=O. Les irones donnent lieu, en outre, à une deuxième

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 389.

([2]) Naves et Bachmann, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 397.

([3]) Naves, *Bull. Soc. Chim., France*, 1950, D. 101 et 112.

bande forte, située à des nombres d'ondes plus élevés de 12 à 15 $cm^{-1}$. Mais, tandis que les dihydro-ionones α et β se montrent peu absorbantes dans cette région, les dihydro-irones et les dihydro- ou tétrahydro-ionols ou irols développent aussi une bande voisine de 980 $cm^{-1}$, qui ne peut évidemment pas avoir la même origine, par suite de la disparition, chez ses composés, de la liaison éthylénique dans la chaîne latérale.

Pour les irones γ et la dihydro-γ irone, ainsi que l'ont signalé d'autres auteurs ([4]), la configuration $> C = CH_2$ s'accorde fort bien avec la présence d'un maximum fort vers 890 $cm^{-1}$. Nous le trouvons accompagné, dans les mélanges de γ irone et néo-γ irone, d'un satellite vers 876 $cm^{-1}$. Mais, dans des spectres de composés qui ne possèdent pas cette liaison semi-cyclique, on mesure aussi des bandes souvent fortes, qui pourraient induire en erreur : vers 880 $cm^{-1}$ pour l'α-ionone et les irones α, vers 904-910 $cm^{-1}$ pour les irones et les dihydro-irones α, vers 894-896 $cm^{-1}$ pour les alcools.

*Étant donné la complexité des spectres, on ne saurait donc utiliser qu'avec une extrême prudence les critères généraux qui permettent souvent, par l'examen du spectre infrarouge, de caractériser la présence d'une liaison semi-cyclique, ou la nature de la liaison éthylénique dans la chaîne latérale.* Un exemple frappant se rencontre avec l'isométhyl α-ionone (méthyl-$2_2$ α-ionone). En plus d'une bande assez forte vers 816 $cm^{-1}$, qui correspond bien à la structure $-CH=CR-$, et qui d'ailleurs se superpose à l'effet de la double liaison cyclanique en α, on mesure aussi des absorptions intenses vers 895, 984 et 1001 $cm^{-1}$, qui pourraient faire croire respectivement à l'existence de groupements $R_2C=CH_2$ ou $-CH=CH-$ ou $-CH=CH_2$.

*b. Doubles liaisons cycléniques α et β, et stéréoisomérie du noyau.* — On trouve une forte absorption vers 801-804 $cm^{-1}$ chez les α-irones, vers 828 $cm^{-1}$ chez l'α-ionone, les dihydrocétones et les dihydroalcools. Il existe, en outre, une autre bande, entre 770 et 794 $cm^{-1}$, particulièrement intense chez la néo-α-irone (792 $cm^{-1}$) et, avec les tétrahydrocétones, une autre région d'opacité entre 816 et 820 $cm^{-1}$. Il semblerait donc relativement facile de caractériser la double liaison cyclénique en α.

Toutefois, on ne décèle pas de distinction qui soit particulièrement éloquente, dans le domaine exploré, entre l'iso-α-irone et ses stéréoisomères : α-irone et néo-α-irone, hormis une sorte d'inversion des relations d'intensité des deux bandes voisines de 800 $cm^{-1}$. Il est donc en réalité difficile de dire à quel mode de vibration correspondent ces bandes et même en première approximation, ainsi que l'avaient proposé certains auteurs, de les attribuer à des parties déterminées du cycle non saturé, qui, à notre avis, doit être considéré dans son ensemble. Cette conclusion s'applique aussi à d'autres absorptions, plus ou

---

([4]) GÜNTHARD et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 2125.

moins fortes, notamment entre 935 et 965 $cm^{-1}$, en particulier chez les dihydro et tétrahydroalcools.

L'incertitude subsiste aussi, relativement à la double liaison cyclénique en $\beta$, les cétones $\beta$ et leurs dérivés ne présentant que des bandes faibles entre 750 et 900 $cm^{-1}$.

2. Passant maintenant au *point de vue quantitatif*, le problème du dosage spectrométrique par infrarouge des mélanges d'irones, en particulier de ceux qui ont été isolés des essences d'iris, et que l'on sait aujourd'hui renfermer au moins cinq irones isomères, ainsi que des produits issus de traitements isomérisants, considérés précédemment, mais probablement à tort, comme des espèces définies, se pose en des termes plus complexes que l'on ne l'avait admis. Pour les isomères $\alpha$ et $\gamma$, par exemple, la proximité de bandes d'absorption, dont nous avons indiqué la diversité des origines, entraîne, dans les conditions des mesures usuelles, une superposition indéniable des aires d'absorption. En outre, en toute rigueur, ces déterminations quantitatives demanderaient aussi la connaissance des fonds continus, bien que ceux-ci restent assez faibles et du même ordre de grandeur pour ces diverses substances.

SPECTROSCOPIE. — *Interprétation de spectres de multiplets de molécules organiques.* Note de M. **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nos connaissances sur les spectres de multiplets des composés organiques sont encore très limitées et leur interprétation peu satisfaisante [1]. Je voudrais suggérer une interprétation nouvelle basée sur le Modèle Métallique (M. M.). Elle conduit à un accord frappant avec les données expérimentales.

Les molécules de colorants comportant des chaînes de doubles liaisons conjuguées en résonance symétrique peuvent être comparées à un M. M. en forme de ligne brisée [2], [3], [4], les composés aromatiques à des M. M. à chaîne fermée [5]. Considérons une chaîne ouverte comportant $2n$ électrons métalliques. Ils occupent les $n$ niveaux électroniques inférieurs. La bande principale de ce modèle correspond à la transition $n \rightarrow n+1$, de longueur d'onde $\lambda(n, n+1)$. Les bandes secondaires u. v. correspondent aux transi-

---

(1) Lewis, Lipkin et Magel, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3005; Lewis et Lipkin, *ibid.*, 64, 1942, p. 2801; Lewis et Bigeleisen, *ibid.*, 65, 1943, p. 2419; Lewis et Kapha, *ibid.*, 66, 1944, p. 2100; McClure, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 670.

(2) N. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 287; H. Kuhn, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1443; *Z. f. Elektroch.*, 53, 1949, p. 165; *Chimia*, 4, 1950, p. 203.

(3) S. Nikitine, *Helv. Phys. Acta*, 32, 1949, p. 595; *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 614; 48, 1951, p. 37; S. Nikitine et S. G. El Komoss, *ibid.*, 47, 1950, p. 798; *ibid.*, 48, 1951, p. 44; *J. de Phys.*, 12, 1951, p. 635.

(4) S. Nikitine, *J Chim. Phys.* (sous presse).

(5) Platt, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 484; Rüdenberg et Parr, *ibid.*, 19, 1951, p. 1268.

tions $n-1 \to n+1$, $n \to n+2$, $n-2 \to n+1$, etc. La comparaison avec l'expérience montre que le M. M. permet de calculer la position des niveaux électroniques correspondant à ces bandes avec une bonne approximation.

Ces transitions correspondent à des spectres de singulets. On aboutit à une configuration de triplet quand l'électron excité par la transition $n \to n+1$ se place en position de spin parallèle avec l'électron resté au niveau $n$. Le retour de l'électron excité est interdit. Cet état métastable se produit pour certains colorants à basses températures ; il est responsable de la phosphorescence. Dans cette configuration la molécule présente un spectre d'absorption très différent [1], qui est caractérisé par l'apparition de bandes de longueurs d'ondes plus grandes que $\lambda(n, n+1)$. On a attribué ces nouveaux spectres aux transitions triplet → triplet $n+1 \to n+2$, $n+3$, etc. Mais le calcul montre qu'elles devraient conduire à des longueurs d'onde plus courtes que $\lambda(n, n+1)$. Or la position des niveaux $n+1$ et $n+2$ étant assez correctement prédite par le M.M. pour les états singulets, il devrait en être de même pour les états de triplets. Cette interprétation se heurte donc à des difficultés. J'ai cherché à attribuer les bandes observées à des transitions entre niveaux plus profonds. En effet à l'état métastable le niveau $n$ contient un seul électron et la transition entre les configurations, que nous écrirons symboliquement par analogie avec les configurations atomiques, les flèches indiquant le parallélisme des spins $(n-1)q^2$, $nr\uparrow$, $(n+1)s\uparrow$, et $(n-1)q\uparrow$, $nr^2$, $(n+1)s\uparrow$, est possible. Elle correspond à une longueur d'onde $\lambda(n-1, n) > \lambda(n, n+1)$, ce qui est en bon accord avec l'observation. On peut généraliser ce raisonnement à des niveaux plus profonds encore. Des calculs de M. El Komoss montrent que l'électron excité à l'état métastable peut s'échapper facilement de la molécule. Il est donc plausible d'envisager une ionisation des molécules sous l'effet de l'irradiation à basses températures. On pourrait alors considérer la formation de configurations métastables ionisées telles que $((n-2)p^2,\ (n-1)q^1\uparrow,\ nr^1\uparrow)^{++}$ ou $((n-2)p^2,\ (n-1)q^1\uparrow,\ nr^1\uparrow,\ (n+1)s^1\uparrow)^{+}$, dans lesquelles la transition $n-2 \to n-1$ entre multiplets de même nature est possible.

J'ai appliqué cette théorie à la thionine (th.), le bleu de méthylène (b. m.) étudiés par Lewis et Bigeleisen et le naphthalène et l'antracène étudiés par Mc Clure [1]. Les spectres étudiés de th. et b. m. ont été obtenus après irradiation intense des leuco dérivés à basses températures. Après l'irradiation ces spectres se modifient spontanément et passent sucessivement par les formes K, L, M, N, O. La forme M est facile à identifier à l'ion$^+$ du colorant ayant un spectre identique. L'interprétation de la forme O est incertaine. La structure de son spectre pourrait être due à une séparation très grande du triplet. L'ion$^+$ th. et b. m. comporte 14 électrons occupant les 7 niveaux inférieurs [4].

Nous reproduisons ci-après les nombres d'ondes observés et calculés, en $cm^{-1}$, en indiquant les transitions correspondantes.

*Leuco th* $+ Xh\nu$ : Forme K observée : 12 700 et à partir de 21 000 →, calculée : 12 200 (5 → 6), 22 000 (4 → 6) et 26 700 (5 → 7); L observée : 15 700, calculée : 14 500 (6 → 7); M observée : 16 330, calculée : 16 640 (7 → 8); N observée 18 000, calculée : 18 800 (8 → 9); O interprétation incertaine.

*Leuco* b. m. $+ Xh\nu$ : Forme K observée : 11 500 et environ 21 000 et 24 000, calculée : 11 100 (5 → 6), 20 200 (4 → 6) et 24 000 (5 → 7); L observée : 13 400, calculée : 13 200 (6 → 7); M observée : 14 950, calculée : 15 100 (7 → 8); N observée : 15 700, calculée : 18 000 (8 → 9). Le changement de spectre par et après irradiation et la succession des formes sont facilement expliqués par la théorie (désexcitation ou capture d'électrons). L'accord est bon.

*Naphthalène* $+ Xh\nu$ : Observée : 21 300, 24 000, 25 460, calculée : 18 540 (1 → 2); (théorie de Platt), 22 000 (théorie modifiée). Les trois bandes observées pourraient correspondre à un triplet à grande séparation.

*Anthracène* $+ Xh\nu$ : Observée : 14 700 et 23 400, calculée : (théorie de Platt) 15 750 (2 → 3) et 25 200 (1 → 3). Pour ces composés les niveaux électroniques contiennent 2, 4, 4, etc. électrons. Le M. M. s'applique moins aisément aux composés aromatiques et l'accord est moins bon.

SPECTROSCOPIE. — *Excitation des niveaux de rotation élevés du premier système positif* $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u$ de $N_2$. Note de Mme **Renée Herman** et M. **Charles Weniger**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que le spectre d'émission de l'azote se compose principalement du premier système positif $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u$ et du deuxième système positif $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$. Ils s'étendent de 10500 à 2800 Å et ont une intensité de même ordre lorsque le gaz est excité sous faible pression (quelques dixièmes à quelques millimètres de mercure). L'intensité du système B → A augmente avec la pression du gaz. Lorsque la pression dépasse une atmosphère, une modification importante s'opère dans la distribution des intensités des bandes du premier système positif.

Les bandes visibles correspondant à $v' > 2$ s'effacent progressivement et les bandes (0,0) et (1,0) sont pratiquement seules présentes dans l'infrarouge proche [1]. De plus, alors que sous une pression de quelques millimètres de mercure les raies de rotation s'étendent seulement sur une cinquantaine d'angströms, sous forte pression elles s'étendent sur un millier ou plus. Ainsi la température apparente de vibration semble diminuer lorsque la pression croît, tandis que l'inverse a lieu pour la température de rotation.

Ce double comportement de la molécule vient très probablement de ce que, lors d'une collision avec une autre particule, on a surtout échange ou transfert

---

[1] M. W. Feast avait observé un phénomène analogue dans l'azote excité dans une onde de choc (communication privée).

d'énergie de rotation. L'énergie de vibration, par contre, paraît pouvoir se conserver en dépit de milliers ou même de millions de collisions [2].

Ce fait semble justifier l'hypothèse faite pour la première fois par Langstroth [3] pour expliquer la répartition d'intensité des bandes du deuxième positif, observée à basse pression. Cet auteur admet l'excitation du niveau électronique $C\,{}^3\Pi_u$ à partir du niveau $X\,{}^1\Sigma_g$ avec répartition thermique au niveau X. Aux faibles pressions, l'excitation du premier système positif peut s'expliquer d'une manière analogue : les molécules partent du niveau X avec répartition thermique, sont portées au niveau C puis émettent par une descente en cascade les systèmes $C \to B$ et $B \to A$. Par contre, aux pressions élevées, on aurait le processus habituellement admis $B\,{}^3\Pi_g \to A\,{}^3\Sigma_u$ avec répartition thermique des niveaux de vibration à l'état électronique B.

Lorsque l'on compare les spectres obtenus sous faible et forte pression, on a tout d'abord l'impression qu'il s'agit de deux spectres différents. C'est pourquoi nous avons fait une étude sommaire de la structure de rotation de la bande (1,0) 8912 Å. Dans ce but, nous avons photographié la région spectrale 9000-7200 Å à l'aide du spectrographe à réseau de l'Observatoire de Meudon donnant une dispersion de 3,6 Å : mm, sur plaques Kodak NII sensibilisées à l'ammoniaque. La dispersion n'est pas suffisante pour résoudre complètement la structure très compliquée de ces bandes qui se composent de 27 branches dont 9 principales. Les diverses branches se recouvrent plus ou moins, ce qui rend l'analyse difficile. De plus, la présence de raies d'azote intenses et nombreuses dans cette région spectrale complique encore la tâche. Nous avons néanmoins identifié les différentes branches et nous donnons dans le tableau ci-dessous un exemple montrant qu'il s'agit bien du premier système positif. Cette analyse concerne les branches $P_1$, $Q_1$ et $R_1$ de la bande (1,0).

| J. | $R_1(J)$. | $Q_1(J)$. | $P_1(J)$. | $R_1(J)-Q_1(J)$. | 2B'. | $R_1(J)-Q_1(J-1)$. | 2B''. | $Q_1(J)-P_1(J)$. | 2B'. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21.... | 11369,0 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 22.... | 78,4 | 11305,4 | – | 73,6 | 3,17 | 65,9 | 2,86 | – | – |
| 23.... | 90,0 | 12,5 | – | 77,5 | 3,23 | 69,7 | 2,90 | – | – |
| 24.... | 11400,1 | 20,3 | – | 79,8 | 3,19 | 71,8 | 2,87 | – | – |
| 25.... | 10,3 | 28,3 | | 82,0 | 3,15 | 74,3 | 2,86 | – | – |
| 26.... | 21,1 | 36,0 | – | 85,1 | 3,15 | 77,1 | 2,85 | – | – |
| 27.... | 32,3 | 44,0 | 11259,3 | 88,3 | 3,15 | 79,7 | 2,85 | 84,7 | 3,14 |
| 28.... | 43,6 | 52,6 | 64,2 | 91,0 | 3,14 | 82,3 | 2,84 | 88,4 | 3,15 |
| 29.... | 55,5 | 61,3 | – | 94,2 | 3,14 | 85,3 | 2,84 | – | – |

(2) S. W. Kash et J. Kaplan dans un récent travail (*Final Report, February*, 1951, N 6 onr-27 508, Institute of Geophysics, University of California, Los Angeles) ont suggéré que l'énergie de l'azote actif pourrait provenir de l'énergie de vibration de $N_2(X\,{}^1\Sigma_g^+, v \approx 20)$ pouvant se conserver longtemps en dépit des collisions.

(3) *Proceedings of the Royal Society*, A, **150**, 1935, p. 371; **146**, 1934, p. 166. Un calcul plus complet est donné par R. W. Nicholls, *Colloque international*, Liége, 1951, p. 305.

L'analyse préliminaire donne pour $B''$ la valeur $1,43\ cm^{-1}$ en bon accord avec la valeur $1,434\ cm^{-1}$ donnée dans les tables. Pour $B'$, on obtient 1,57 pour $^3\Pi_0$, 1,60 pour $^3\Pi_1$ et 1,64 pour $^3\Pi_2$ ceci pour des valeurs de J supérieures à 20. Pour les valeurs de J inférieures, on trouve pour $B'$ des valeurs qui se rapprochent de la moyenne, ce qui est bien conforme au résultat de Naudé [1], qui a observé la transition du cas *a* de Hund au cas *b* pour l'état $^3\Pi$. Si l'on extrapole les valeurs de Naudé pour $v = 1$ en admettant la valeur de $B_e$ donnée dans les tables, on trouve respectivement pour les trois valeurs : $B = 1,574$; 1,611 et 1,656. On voit qu'il s'agit donc certainement de la bande (1,0) du premier système positif.

SPECTROGRAPHIE. — *Spectre d'émission de l'acétaldéhyde.*
Note de Mme **Simone Régnier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous nous sommes proposé d'étudier la décomposition de l'acétaldéhyde dans la décharge avec électrodes extérieures. Nous disposions à cet effet d'un spectrographe Hilger de 170 cm de focale, avec lequel nous avons pris deux sortes de clichés. Pour les premiers, la décharge avait lieu dans un tube de 30 cm de long, muni d'une fenêtre de quartz à une extrémité et portant deux bagues d'aluminium distantes de 4 cm environ, la bague amont reliée à la terre, l'autre à la sortie d'un oscillateur H. F. La fréquence utilisée était de l'ordre de 25 Mc : s. Le courant d'acétaldéhyde parcourait le tube et sortait par un tube latéral situé entre les deux électrodes. Dans le second cas, le tube à décharge avait la forme d'une croix. La branche horizontale suivant l'axe de laquelle la photo était prise, portait de part et d'autre de la croix, deux électrodes de masse; le courant gazeux passait dans la branche verticale qui était munie, en aval de la croix, de l'électrode H. F. Ce second système avait l'avantage de raccourcir considérablement la décharge, les conditions d'excitation restant les mêmes que dans le premier montage. Dans les deux cas, la décharge était du type électrostatique, par opposition au type de décharge électromagnétique obtenue au moyen d'une self entourant le tube à décharge [2]. Nous nous proposons d'ailleurs d'employer par la suite ce second procédé.

Nos deux montages nous ont permis d'observer deux formes de décharge. L'une, pour des pressions de l'ordre de $10^{-2}$ mm à $10^{-3}$ mm est très intense et s'étend loin de part et d'autre des électrodes sur le trajet du gaz. Sa couleur est blanc bleuté. L'autre, correspondant à des pressions de l'ordre de $10^{-1}$ mm est moins lumineuse, relativement peu étendue. Nous avons

(1) *Proceedings of the Royal Society*, A. 136, 1932, p. 114.

(2) F. Esclangon, *Thèse Sciences*, Paris, 1933.

pu remarquer avec le second tube et à faible excitation des teintes variées dans la lumière émise : bleue au croisement, elle est vert pâle, au niveau des électrodes de masse et mauve dans l'électrode H. F. Dans les deux cas, il y avait rapidement formation de part et d'autre des électrodes H. F., d'un dépôt brun jaunâtre, à structure lamellaire, à ce qu'il semble, insoluble dans les solvants usuels.

Nous n'avons jusqu'à maintenant photographié que la première forme de décharge. Les poses sont de l'ordre de 24 h. Le spectre obtenu est très riche; particulièrement entre 3 000 Å et 5 500 Å où il s'étend sans solution de continuité. Il comporte, entre autres, sept groupes complexes entre 3 600 et 4 400 Å.

L'analyse a permis de dégager, jusqu'à maintenant, les résultats suivants : tout d'abord une nette prédominance des bandes de CO, système d'Angström, troisième système positif et système 5 B, système de triplets, quatrième système positif et système 3 A, enfin, nous avons également mis en évidence le premier système négatif de CO : ensuite viennent, le système 3 900 Å de CH, le spectre de OH, la bande 4 050 du spectre cométaire et la raie $H_\beta$ de l'hydrogène.

Nous comptons, pour poursuivre cette analyse, utiliser le fait que les intensités relatives des différents groupes varient sensiblement avec les conditions de travail. Nous nous proposons d'opérer avec des pressions et des excitations très différentes afin de diviser les groupes. Nous étudierons plus particulièrement la seconde forme de décharge (pression relativement élevée) et si possible, nous photographierons séparément les différentes zones de la décharge.

Nous espérons ainsi obtenir des indications sur le mode de décomposition de l'acétaldéhyde par les courants H. F.

EFFET RAMAN. — *Position de la liaison C=O dans les cristaux d'acide oxalique dihydraté.* Note de M<sup></sup>me Lucienne Couture-Mathieu et M<sup></sup>lle Lucette Bardet, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude du spectre Raman confirme la structure de l'acide oxalique proposée par Brill [1].

L'acide oxalique dihydraté cristallise dans le système monoclinique avec la symétrie $C_{2h}^5$ ($P2_1/C$). Sa structure est maintenant connue et peut se représenter par la figure. La maille élémentaire contient deux molécules de symétrie propre $C_i$. Cependant des divergences existent dans la configuration attribuée

---

[1] *Zeitsch. Elektrochem.*, 50, 1944, p. 47.

par les différents auteurs au groupement $CO_2H$ qui se trouve deux fois dans chaque molécule. Zachariasen [2] trouvait les longueurs des deux liaisons C — O presque égales et pensait qu'il existait un phénomène de résonance entre ces liaisons dans le groupement $CO_2$. Des études plus récentes [3], [4], [1] conduisent au contraire à l'inégalité des longueurs, des liaisons et à la dissymétrie de ce groupement, l'un des atomes d'oxygène étant lié à l'atome de carbone par une double liaison, l'autre par une liaison simple. Mais les divers auteurs ne sont pas d'accord sur la position de ces liaisons. Leurs résultats sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

*Longueurs des liaisons* CO.

| | $CO_I$. | $CO_{II}$. |
|---|---|---|
| Zachariasen [2] ...................... | 1,25 Å (C — O) | 1,25 Å (C — O) |
| Robertson et Woodward [3], [5] ...... | 1,24 Å (C = O) | 1,30 Å (C — O) |
| Brill [4], [1] ......................... | 1,28 Å (C — O) | 1,21 Å (C = O) |

On voit que Robertson et Woodward placent la double liaison en $CO_I$ et Brill en $CO_{II}$, les atomes $O_I$ et $O_{II}$ ayant les situations indiquées sur la figure.

Des études sur l'effet Raman du cristal [6] permettaient déjà d'affirmer qu'il existe des doubles liaisons C = O dans le cristal, puisqu'elles se manifestent par l'existence d'une forte raie à 1739 $cm^{-1}$ caractéristique de ce groupement.

En partant d'une étude plus complète de l'effet Raman entreprise par l'une de nous sur un monocristal taillé, en lumière naturelle et en lumière polarisée [7], il est possible de trouver sans ambiguité la position de la double liaison.

Nous désignerons par XYZ les axes de l'ellipsoïde de polarisabilité lié au cristal; Z représente l'axe binaire $\vec{b}$ (0 1 0), X a sensiblement la direction de l'axe $\vec{a}$ (1 0 0), Y complète le trièdre trirectangle (voir *figure*).

La polarisation de la forte raie à 1739 $cm^{-1}$, qui est de type $B_g$ (notation de Placzek), est remarquable. Les deux coefficients $\varepsilon_{ZX}$ et $\varepsilon_{YZ}$ du tenseur de polarisabilité dérivé sont permis par la symétrie; mais on trouve que le

---

[2] *Zeitsch. Kristallogr.*, **89**, 1934, p. 442.

[3] J. M. ROBERTSON et H. WOODWARD, *Journ. Chem. Soc. London*, 1936, p. 1817.

[4] R. BRILL, C. HERMANN et CL. PETERS, *Nature*, **27**, 1939, p. 677, et *Ann. der Physik*, **42**, 1942-1943, p. 357.

[5] J. M. Robertson (*Trans. Farad. Soc.*, **36**, 1940, p. 913) fut ensuite d'opinion que les deux liaisons C—O étaient égales et d'une longueur de 1,24 Å.

[6] R. MARIGNAN, Thèse Doct. ès Sciences Physiques, Paris, 1947.

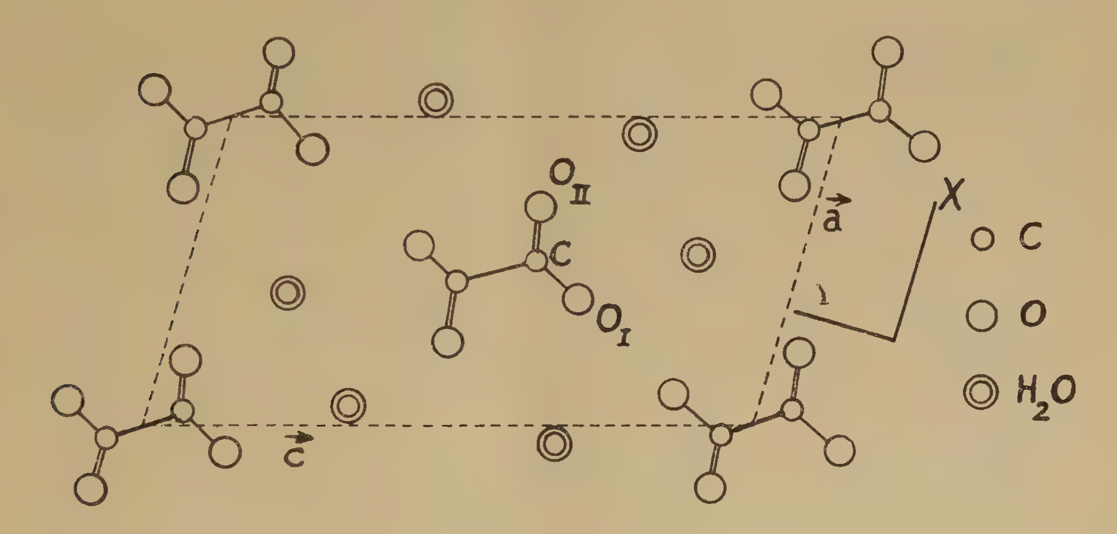
[7] R. MARIGNAN et L. BARDET, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 714.

premier est très grand, alors que le second est trop petit pour se manifester expérimentalement.

Considérons chaque liaison C = O comme isolée et faisons-lui correspondre un tenseur de polarisabilité dérivé relatif à sa vibration de valence. Ce tenseur est de révolution. Si W est un axe dirigé suivant le trait de liaison, U et V deux axes qui lui sont perpendiculaires, ce tenseur s'écrit :

$$\varepsilon_{UU} = \varepsilon_{VV} = \alpha_2 \qquad \varepsilon_{WW} = \gamma, \qquad \varepsilon_{ij} = 0 \qquad (i, j = U, V, W; i \neq j).$$

Le calcul des cosinus directeurs ([8]) des axes UVW liés à chacune des deux liaisons, $CO_I$ d'une part, $CO_{II}$ de l'autre, permet de rapporter le tenseur




précédent aux axes XYZ liés au cristal. En couplant les vibrations des quatre groupements symétriques C = O de la maille selon les conditions de symétrie, on aboutit, pour les coefficients $\varepsilon^2_{YZ}$ et $\varepsilon^2_{ZX}$, aux valeurs relatives suivantes. (Dans le rapport les coefficients $\alpha$ et $\gamma$ s'éliminent.)

Tableau II.

| Intensités. | | |
|---|---|---|
| Théorique. | | |
| C = O en $CO_I$. | C = O en $CO_{II}$. | Expérimentale. |
| $\varepsilon^2_{YZ} = 68$ | $\varepsilon^2_{YZ} = 0,3$ | $\varepsilon^2_{YZ} = 0$ |
| $\varepsilon^2_{ZX} = 10$ | $\varepsilon^2_{ZX} = 10$ | $\varepsilon^2_{ZX} =$ Fort |

On voit que les résultats permettent de localiser avec certitude la double liaison dans la position $CO_{II}$, ce qui est en accord avec les résultats de Brill ([1]).

([8]) Pour ce calcul, nous avons utilisé les coordonnées de Robertson et Woodward ([3]).

RADIOGRAPHIE. — *Technique de l'utilisation des rayons X dans l'étude de la cokéfaction.* Note de MM. **André-Antoine Peytavy** et **Jean Lahouste**, transmise par M. Albert Policard.

La mise au point d'une méthode pour l'examen aux rayons X d'une masse de charbon en cours de cokéfaction, permet des observations intéressantes sur les phénomenes de la carbonisation. Elle rend possible, en particulier, surtout dans le cas d'un chauffage par tranches planes, des mesures précises sur les déformations et sur l'épaisseur et la vitesse de déplacement de la couche plastique.

Dans nos études sur la cokéfaction, au Laboratoire du Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, l'emploi de la radioscopie, de la radiographie et dans certains cas, de la radiocinématographie, nous a permis de suivre avec facilité les transformations d'une masse de charbon au cours de sa carbonisation. Nous avons ainsi pu préciser certains phénomènes qu'il n'avait pas été possible jusqu'alors d'étudier directement.

Naturellement il convient d'utiliser une cornue de cokéfaction suffisamment transparente aux rayons X. La méthode peut être utilisée même dans un certain nombre d'essais courants où le creuset contenant une masse cylindrique de charbon est placé dans un four électrique tubulaire qui assure un chauffage centripète. Il suffit que les spires de fil de chauffage soient assez éloignées pour ne pas gêner l'observation.

Elle nous a toutefois donné les meilleurs résultats sur un essai que nous avons mis au point et que nous appliquons depuis quelque temps, où le cylindre de charbon est placé sur une plaque chauffante, assurant un chauffage sensiblement plan. Les surfaces isothermes se rapprochent des sections droites du cylindre, elles sont donc, comme dans les fours à coke, à peu près parallèles à la paroi chauffante : on poursuit le chauffage jusqu'à ce que la partie supérieure de la charge soit portée à la température désirée.

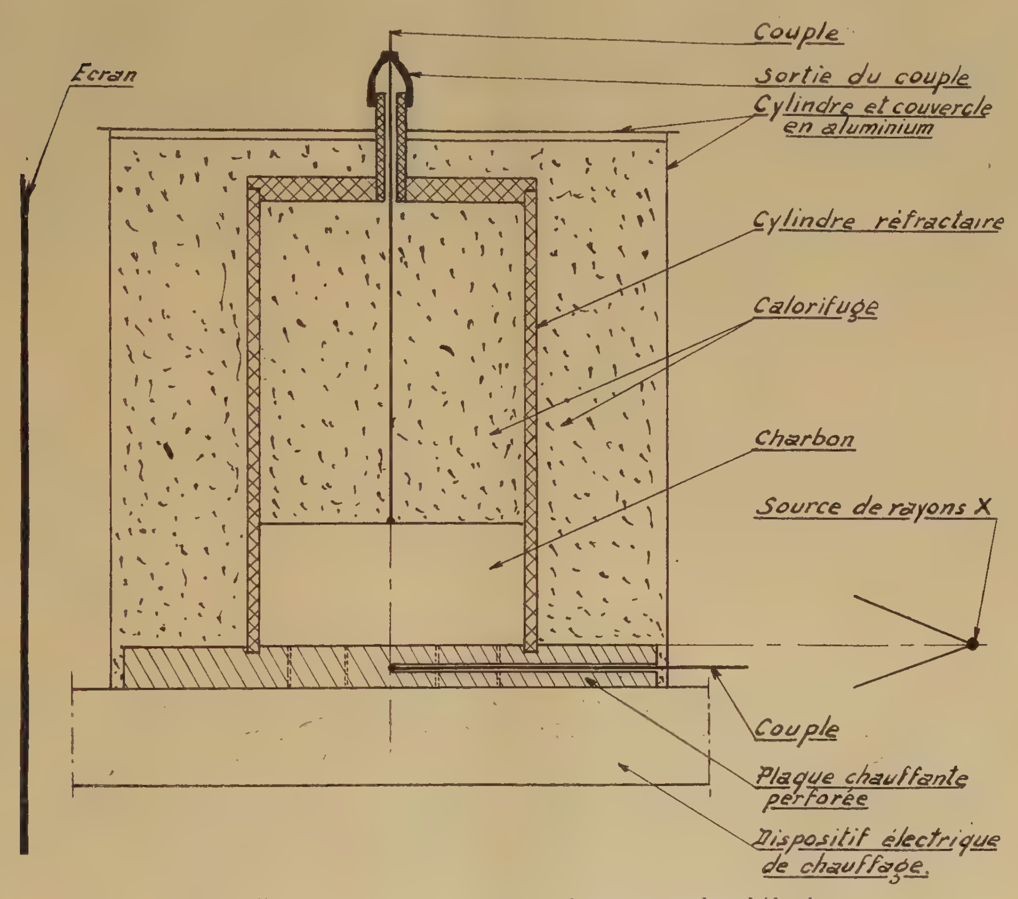
Le montage utilisé est représenté schématiquement sur la figure. L'ensemble du four est placé à distance convenable entre le générateur de rayons X et l'écran. Selon les cas on suit l'opération par vision directe, photographie ou cinématographie. Pour faciliter l'observation, on peut placer à certains endroits de la charge des repères métalliques, ou des corps opaques, comme la poudre de baryte.

La méthode s'est montrée riche en possibilités aussi bien pour l'étude du processus de la cokéfaction que pour celle de la formation de la fissuration.

Elle rend très distinctement visibles les diverses zones correspondant aux stades successifs de transformation, en particulier la couche plastique,

plus ou moins large selon les charbons et les conditions opératoires et dont certaines particularités de constitution sont mises en évidence.

A ce sujet cet examen est utilement complété par des mesures plastométriques simultanées, que nous avons commencé à effectuer.




Appareil pour l'examen aux rayons X du processus de cokéfaction.

D'autre part, il devient facile de mesurer, entre autres caractéristiques, la vitesse de déplacement et la largeur de cette zone, ainsi que le gradient de température correspondant.

On peut d'autre part déceler l'apparition de la fissuration et suivre son évolution en fonction soit de la température, soit du temps.

Nous avons entrepris des mesures dans ces différentes voies, mais les résultats ne prendront tout leur intérêt que lorsqu'ils seront assez nombreux pour permettre des comparaisons entre plusieurs charbons et pour diverses conditions de cuisson.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Remarque sur l'étude du phénomène de focalisation axiale dans les spectrographes magnétiques à plan de symétrie.* Note de M. **Joseph Lafoucrière**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une méthode de calcul basée sur la théorie des perturbations a été appliquée par K. Wallauschek ([1]) à l'étude de la stabilité des orbites stationnaires dans le cas d'un champ électro-magnétique à symétrie de révolution. Ses calculs repris par N. Svartholm et K. Siegbahn ([2]) pour le champ magnétique seul, les ont conduits à définir deux angles de focalisation : un angle de focalisation radiale $\Phi_r$ pour des corpuscules émis dans le plan de symétrie, et un angle de focalisation axiale $\Phi_z$ pour des corpuscules émis de part et d'autre de ce plan. Ils donnent pour valeur de ces angles :

$$\text{(1)} \qquad \Phi_r = \pi\sqrt{\frac{H_z}{\dfrac{\partial}{\partial r}(rH_z)}}, \qquad \Phi_z = \pi\sqrt{\frac{H_z}{-r\dfrac{\partial H_z}{\partial r}}},$$

(le système de référence utilisé étant les coordonnées cylindriques $r\varphi z$, l'axe des $z$ ayant la direction du champ et le sens contraire). Les valeurs de $H_z$ et de sa dérivée sont prises pour $z=0$ et $r=r_0$ (rayon de l'orbite stationnaire). Ces deux angles vérifient alors la relation

$$\text{(2)} \qquad \frac{1}{\Phi_r^2}+\frac{1}{\Phi_z^2}=\frac{1}{\pi^2}.$$

Il est évident que $\Phi_r$ et $\Phi_z$ ne seront tous les deux réels que dans les champs à décroissance radiale mais où $rH_z(r, 0)$ est croissant. C'est le cas du champ en $r^{-1/2}$ utilisé par Svartholm et Siegbahn pour la construction du spectrographe à double focalisation. Dans un champ à $rH_z$ décroissant, $\Phi_r$ prenant une valeur imaginaire, l'application de la formule (2) donne pour le doublet magnétique (champ en $r^{-3}$) la valeur $\Phi_z = \pi/\sqrt{3}$.

Nous proposons d'appliquer à l'étude de ce problème une méthode de construction des trajectoires gauches les plus générales. Si $A(rz)$ désigne le potentiel-vecteur dont dérive le champ, $u_0$ et $\theta_0$ les angles d'émission radiale et axiale au voisinage de l'orbite stationnaire, l'équation intrinsèque des projections cylindriques des trajectoires sur un plan méridien prend une forme particulièrement simple en introduisant le système de coordonnées curvilignes défini par

$$\text{(3)} \qquad \eta = -r^{-1}\left[r_0\cos u_0\cos\theta_0 - \frac{rA - r_0A_0}{\rho H}\right].$$

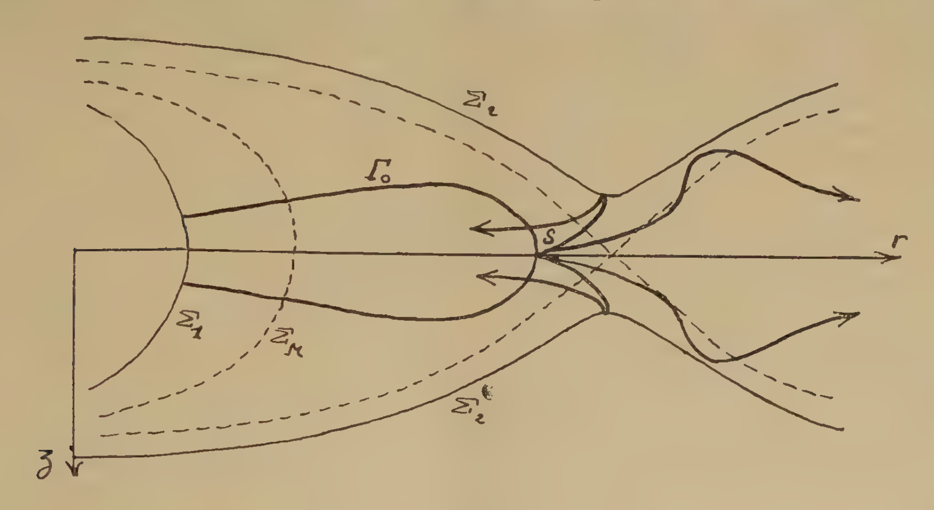
---

([1]) *Z. Physik*, 117, 1941, p. 565.

([2]) *Ark. mat. ast. fys. Sverige*, 1947, p. 33, n° 4, art. 21.

Ce choix impose de grouper les angles au départ, pour que soit vérifiée la relation $\cos u_0 \cos \theta_0 = \cos \alpha$. Un tel groupe de méridiennes possédera alors les mêmes limites $\Sigma_1 \Sigma_2 \Sigma_M$ (*fig.* 1) généralisant les rayons limites des trajectoires planes.

L'étude théorique du problème de la stabilité de l'orbite stationnaire pour les champs à $|rH_z|$ décroissant, montre que la projection des méridiennes des trajectoires perturbées est donnée par la figure 1. La méridienne $\Gamma_0(u_0 = \pi,\ \theta_0 = \alpha)$ est la projection d'une courbe périodique (trochoïde déformée) et elle n'est autre que la trajectoire « perturbée » axiale.




La focalisation est due tout simplement aux corpuscules qui reviennent couper le plan médian en $r_0$ après avoir parcouru une boucle et avoir touché $\Sigma_1$. Ces corpuscules, s'ils restent au voisinage immédiat de $z = 0$, s'éloignent cependant assez de $r_0$ pour qu'un calcul basé sur la méthode des perturbations ne soit plus justifié. La valeur $\pi/\sqrt{3}$ trouvée par l'application des formules (1) et (2) est donc certainement erronée. Il faut la remplacer par l'expression :

$$\Phi_z = \frac{1}{2} \oint_{\Gamma_0} \frac{\eta}{r\sqrt{1-\eta^2}} \sqrt{1 + y'^2}\, dr.$$

Cette intégrale dépend de $\alpha$ et tend vers l'infini lorsque $\alpha$ tend vers zéro. Il ne peut donc exister d'angle de focalisation axiale puisque $\Phi_z$ n'est pas du second ordre par rapport à $\alpha$. Les trajectoires $\Gamma_0$ admettent une sorte de caustique tracée sur le cylindre $r = r_0$ et dont les branches sont symptotes à l'orbite stationnaire.

La formule de K. Siegbahn et N. Svartholm donne ainsi les valeurs exactes des angles de focalisation, à condition que ces deux angles soient réels. On peut d'ailleurs étendre notre construction aux champs magnétiques à $|rH_z|$ croissant et l'on trouve que les trajectoires se tiennent effectivement au voi-

sinage immédiat de l'orbite stationnaire. L'emploi de la méthode des perturbations est parfaitement justifié, les deux auteurs l'ont d'ailleurs utilisée uniquement dans ce cas. Il faut donc borner l'application de l'équation (2) aux $|rH_{z}|$ croissants, entre le champ homogène et le champ en $r^{-1}$, limites comprises. On n'a pas le droit de faire séparément l'étude des deux focalisations, leur existence est étroitement liée.

La méthode de construction des trajectoires gauches s'applique aux cas les plus généraux et elle est particulièrement commode pour étudier les aberrations de sphéricité des spectrographes. Le groupement des angles $u_0$ et $\theta_0$ suivant le produit de leur cosinus fait intervenir à la fois toutes les courbes voisines de l'orbite stationnaire et non plus les seules trajectoires axiale et radiale. Le principe de cette méthode sera exposé ultérieurement dans le *Journal de Physique et le Radium.*

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Rapport des absorptions photoélectriques* K *et* L *des rayons* $\gamma$. Note de Mme **Nadine Marty**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La valeur expérimentale du rapport $\tau_L/\tau_K$ des sections efficaces d'absorption photoélectrique dans les couches L et K nous ayant, dans un travail précédent [1] paru en désaccord avec les valeurs théoriques non relativistes de Hall [2], nous avons repris l'étude de ce rapport à l'aide du spectromètre magnétique à focalisation semi-circulaire déjà utilisé. Les mesures ont été faites pour les rayons $\gamma$ de 411 keV (émis par $^{198}$Au) et 140 keV (émis par $^{99}$Tc*) et des absorbants de U, Pb, Au et Ag dans le premier cas, Au et Ag dans le deuxième. La source était placée dans une capsule de duralumin capable d'absorber tous les rayons $\beta$ ou les électrons de conversion.

L'épaisseur des diffuseurs était d'environ 1/5 du parcours des photoélectrons K; nous n'avons pas, dans le cas des rayons $\gamma$ de 411 keV, observé pour $\tau_L/\tau_K$ de différence supérieure aux erreurs expérimentales avec des diffuseurs de Pb variant de 1/5 à une fois le parcours des photoélectrons K (25 à 125 mg : cm$^2$).

Le rapport $\tau_L/\tau_K$ était déterminé par le rapport des hauteurs et des surfaces des raies photoélectriques L et K.

Nous avons d'abord vérifié que, en accord avec la théorie [2] la valeur du rapport $\tau_L/\tau_K$ ne dépendait pas sensiblement de la direction d'émission des photoélectrons détectés : le même résultat a été obtenu lorsque la direction d'émission des photoélectrons par rapport aux rayons $\gamma$ incidents était comprise entre 0 et $\pi/2$ et lorsqu'elle était comprise entre 40 et 70°.

Nous groupons dans le tableau suivant nos valeurs expérimentales ainsi que

---

[1] N. Marty, *Annales de Physique*, 6, 1951, p. 662.

[2] *Rev. Mod. Phys.*, 8, 1936, p. 358.

les valeurs de Hall relativistes (seuls calculs théoriques existant dans ce domaine sur le rapport $\tau_L/\tau_K$) et non relativistes; la formule relativiste est valable pour des photons d'énergie très supérieure à $mc^2$ et, dans ce cas, indépendante de leur énergie; la formule non relativiste en dépend et a été calculée par Hall pour des énergies de rayons $\gamma$ allant jusqu'à 300 keV dans le cas d'un diffuseur de Pb : nous avons donné sa valeur pour des photons de 140 keV.

La précision des valeurs expérimentales est plus grande pour les rayons $\gamma$ de 411 keV que pour ceux de 140 keV, la source de $^{198}$Au utilisée étant beaucoup plus intense que celle de $^{99}$Tc*.

$\frac{\tau_L}{\tau_K} \cdot 10^2$.

| Diffuseurs. | γ 411 keV. | Formule de Hall relativiste. | γ 140 keV. | Formule de Hall non relativiste. |
|---|---|---|---|---|
| U | 31 ± 1 | 23 | – | – |
| Pb | 27 ± 1 | 20 | – | 12 |
| Au | 26 ± 2 | 20 | 23 | – |
| Ag | 13 ± 2 | 14,5 | 14 | 8,5 |

Nos résultats sont en accord avec les valeurs théoriques de Hall si l'on considère les rayons $\gamma$ utilisés comme très relativistes, dans le cas du diffuseur de Ag et pour le sens de la variation du rapport $\tau_L/\tau_K$ avec Z. Ils sont, par contre, nettement plus élevés pour les diffuseurs de Z élevé et se rapprochent plutôt de la valeur de 25 % adoptée par Hulme et col. (3) pour l'ensemble des valeurs de Z et des énergies des $\gamma$.

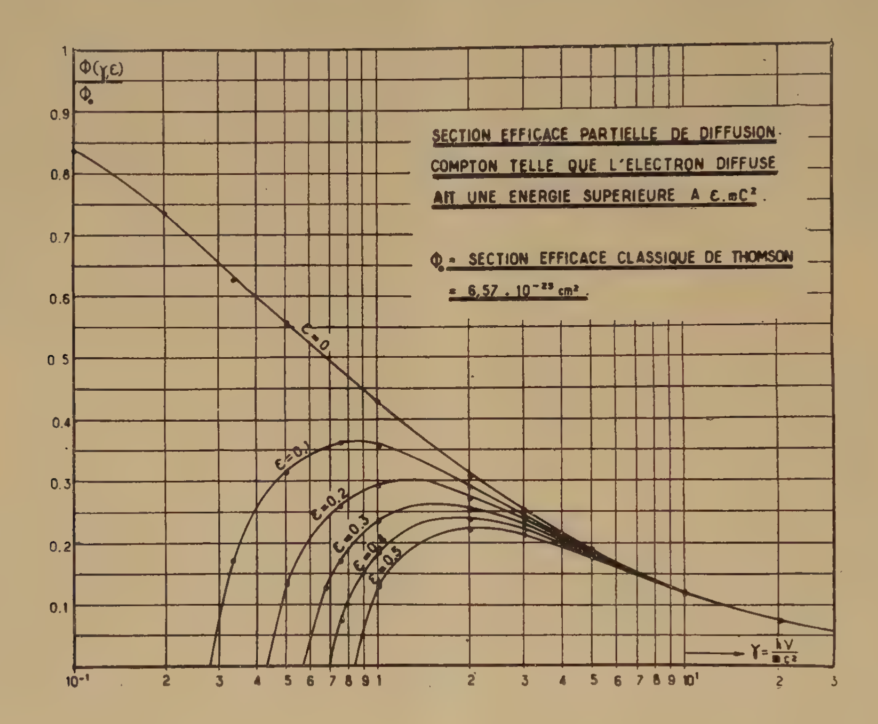
PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Remarque sur l'efficacité de détection des rayons $\gamma$ par les compteurs à scintillations.* Note de M. **Henri Piatier**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Le problème de l'efficacité de détection des rayons $\gamma$ par les compteurs à scintillations en fonction de l'énergie des quanta incidents se pose fréquemment et ne semble pas avoir reçu de solution très satisfaisante. L'objet de la présente Note est de donner une formule qui permette de calculer cette efficacité dans le cas où l'effet Compton est pratiquement seul responsable de la détection, comme cela arrive la plupart du temps quand on emploie des substances fluorescentes organiques, anthracène, stilbène, tolane, tétraphénylbutadiène en solution dans le polystyrène, etc.

Dans ces conditions il est naturel d'admettre qu'un photon sera détecté

(3) H. P. Hulme, J. Mc Dougall, R. A. Buckingham et R. H. Fowler, *Proc. Roy. Soc.*, A-149, 1935, p. 131.

toutes les fois qu'il donnera naissance dans la substance fluorescente à un électron Compton dont l'énergie est supérieure à une certaine valeur $\varepsilon$ dépendant de divers facteurs, notamment des appareils électroniques utilisés conjointement, de la façon dont on sépare les signaux du bruit de fond du




photomultiplicateur, etc. Nous avons donc été amené à calculer la section efficace partielle de l'effet Compton, correspondant à la diffusion d'un électron d'énergie supérieure à la limite $\varepsilon$. Il faut pour cela intégrer la formule différentielle de Klein et Nishina ([1])

$$\frac{d\Phi}{\Phi_0} = -\frac{3}{8}\left\{\frac{1}{1+\gamma(1-\cos\theta)} + \frac{1}{[1+\gamma(1-\cos\theta)]^3} - \frac{1-\cos^2\theta}{[1+\gamma(1-\cos\theta)]^2}\right\} d(\cos\theta),$$

depuis l'angle de diffusion du photon $\theta_\varepsilon$, correspondant à la diffusion d'un électron-Compton d'énergie $\varepsilon$, jusqu'à $\pi$. $\gamma$ représente l'énergie du photon incident exprimée en unités $mc^2$. L'énergie limite $\varepsilon$ étant elle-même exprimée en unités $mc^2$, on obtient

$$\frac{\Phi(\gamma,\varepsilon)}{\Phi_0} = \frac{3}{8\gamma^3}\left\{[\gamma^2 - 2(1+\gamma)] \log\frac{(1+2\gamma)(\gamma-\varepsilon)}{\gamma} - [\gamma - (\gamma-\varepsilon)(1+2\gamma)]\left[\frac{\gamma+(\gamma-\varepsilon)(1+2\gamma)}{2(1+2\gamma)^2} + \frac{1}{\gamma-\varepsilon} + \frac{1}{\gamma}\right]\right\}.$$

---

([1]) *Z. Physik.*, 52, 1929, p. 853; *cf.* aussi W. HEITLER, *Quantum Theory of Radiation*, Oxford, 1944, p. 146 et suiv.

Le tableau suivant donne les valeurs du rapport $\Phi(\gamma, \varepsilon)/\Phi_0$ pour différentes valeurs de $\gamma$ et de $\varepsilon$.

| $\varepsilon$. $\gamma$.... | 0,33. | 0,5. | 0,66. | 0,75. | 1. | 2. | 3. | 5. | 10. | 20. | $\Phi = 0$ pour |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1...... | 0,174 | 0,318 | 0,355 | 0,362 | 0,360 | 0,292 | 0,246 | 0,187 | 0,123 | 0,075 | $\gamma = 0,279$ |
| 0,2...... | – | 0,135 | 0,239 | 0,261 | 0,295 | 0,274 | 0,238 | 0,184 | 0,122 | 0,075 | 0,432 |
| 0,3...... | – | – | 0,129 | 0,172 | 0,237 | 0,256 | 0,230 | 0,181 | 0,121 | 0,075 | 0,566 |
| 0,4...... | – | – | – | 0,075 | 0,185 | 0,239 | 0,222 | 0,178 | 0,120 | 0,075 | 0,690 |
| 0,5...... | – | – | – | – | 0,131 | 0,222 | 0,214 | 0,175 | 0,119 | 0,075 | 0,840 |

Si N.Z est le nombre d'électrons présents dans 1 $cm^3$ de la substance fluorescente, le coefficient d'absorption Compton est

$$\tau = N.Z.\Phi(\gamma, 0)$$

et le « coefficient d'absorption partiel »

$$\tau_\varepsilon = N.Z.\Phi(\gamma, \varepsilon)$$

Dans le cas où l'épaisseur $x$ de la substance fluorescente est petite vis-à-vis de $1/\tau$, ce qui est pratiquement vrai très souvent, l'efficacité de détection est

$$E = \tau_\varepsilon x$$

ou plus exactement

$$E = \frac{\tau_\varepsilon}{\tau}(1 - e^{-\tau . x}).$$

Ces considérations ne sont évidemment valables que si le photon diffusé, associé à un électron Compton d'énergie inférieure à $\varepsilon$, n'a qu'une faible probabilité de donner lieu dans la substance fluorescente à un second effet Compton. Cette condition est remplie dans le cas du scintillateur mince, car les photons incidents non détectés sont ceux qui perdent peu d'énergie dans la substance fluorescente; le libre parcours du photon secondaire est donc pratiquement le même que celui du photon primaire, c'est-à-dire grand devant l'épaisseur du scintillateur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des cations étrangers en solution sur le faciès cristallin du gypse précipité.* Note (*) de M. **Hubert Forestier** et Mme **Gilbert Krémer**, présentée par M. Louis Hackspill.

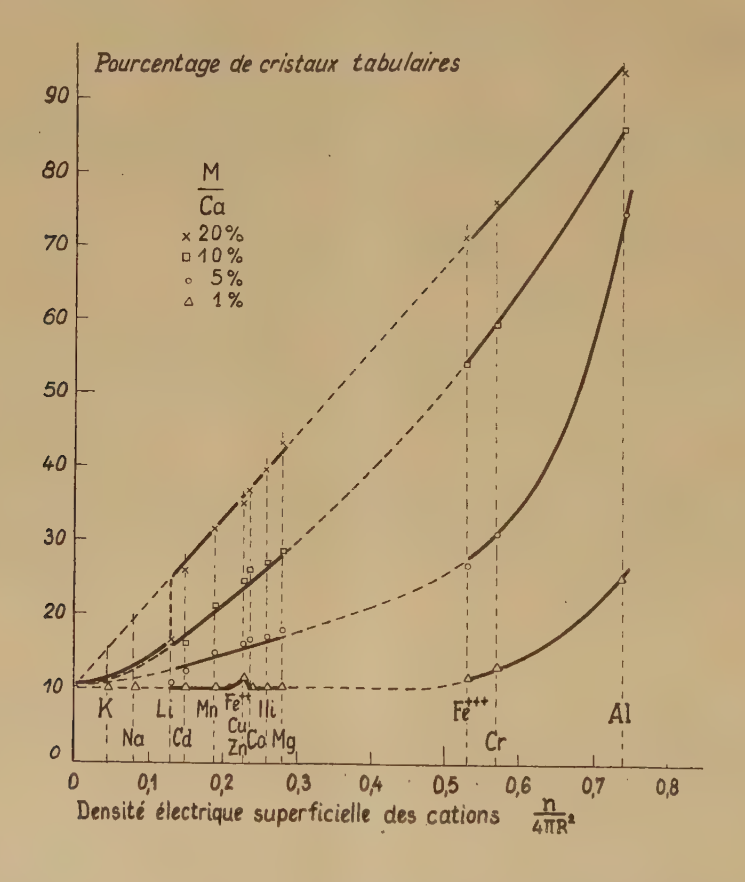
Les cations étrangers en solution favorisent la précipitation du gypse sous forme de cristaux tabulaires; le pourcentage de ces cristaux (dans la totalité du gypse précipité qui se présente aussi sous forme d'aiguilles) est une fonction croissante de la densité électrique superficielle des cations.

La précipitation du sulfate de calcium à $2H_2O$ (gypse), à partir d'une solution d'un sel de calcium, conduit à la formation, soit de cristaux tabulaires

(*) Séance du 18 février 1952.

parallélépipédiques, soit d'aiguilles assez fines, suivant les conditions de précipitation. Cette différence de faciès cristallin peut avoir une importance assez grande dans certaines opérations chimiques (filtration, prise des liants, par exemple). Nous étudierons dans cette Note, l'influence de la présence de cations étrangers dans les solutions d'ion calcium, sur la variation de forme du gypse, précipité par l'addition d'acide sulfurique.

Nous sommes partis de solution de chlorure de calcium (concentration : 0,6937 cation-g : l) contenant des quantités déterminées d'autres cations : M sous forme de chlorures, le rapport M/Ca pouvant varier entre 1 et 20 % ; l'acide sulfurique (concentration : 1,5 anion-g : l) était ajouté très rapidement dans la solution énergiquement brassée, le mélange s'effectuant dans un temps de l'ordre de la seconde.




Le pourcentage de cristaux tabulaires dans le précipité, après la fin de la réaction, était évalué au microscope par examen de leur surface relative totale après comparaison avec une série de tests établis antérieurement ; 0 % de cristaux tabulaires équivaut donc à 100 % d'aiguilles ; l'erreur commise dans cette méthode est assez grande (5 à 10 % environ) mais difficilement évitable, et les chiffres indiqués représentent la moyenne d'un grand nombre d'expériences.

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage des cristaux tabulaires croît en même temps que le rapport M/Ca, mais paraît tendre vers une limite lorsque ce rapport dépasse 20/100. Par ailleurs, ces résultats nous ont conduits à penser que l'influence observée pouvait être fonction de la densité superficielle de la charge électrique des cations, que l'on peut représenter, à une constante près, par le rapport $n/4\pi R^2$, $n$ étant la valence, et R le rayon de l'ion, supposé sphérique.

Les courbes de la figure ci-contre résument l'ensemble de cette étude; elles nous permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

1° L'influence des cations étrangers sur le faciès cristallin du gypse se manifeste dans le sens de la formation des cristaux tabulaires, aux dépens des aiguilles.

2° *Le pourcentage de cristaux tabulaires est une fonction croissante de la densité électrique superficielle des cations étrangers, dont le degré d' « hydratation » varie également dans le même sens.*

3° L'influence des cations à forte densité électrique ($Al^{+++}$ par exemple) se manifeste encore nettement à une teneur de 1 %.

Lorsque l'on étudie les variations du pourcentage des cristaux tabulaires en fonction de la vitesse de précipitation, on constate que cette fonction est décroissante.

Il semblerait donc, en définitive, que cette influence puisse se relier à l'action de la densité de charge superficielle des cations étrangers (ou de leur degré d'hydratation) sur la *vitesse* de formation du cristal de gypse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la chaleur de transformation des corps solides sur le déplacement de leur température de transformation par les gaz adsorbés.* Note de M. **Jean-Pierre Kiehl**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'amplitude de la variation de la température de transformation de corps solides, liée au phénomène d'adsorption des gaz, est une fonction décroissante de la chaleur de transformation.

Au cours de publications antérieures [1], [2] nous avons mis en évidence l'influence de l'adsorption des gaz sur un certain nombre de transformations polymorphiques, ce qui nous avait conduit à la conclusion suivante : l'importance de l'abaissement de la température de transformation dépend de la nature du corps solide et de la température à laquelle il se transforme.

Dans la présente étude, nous nous proposons, en complétant ces obser-

---

(1) H. Forestier et J. P. Kiehl, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2 288.
(2) J. P. Kiehl, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1666.

vations, de déterminer les variables dont dépend l'abaissement de la température de transformation.

Les nouvelles transformations, que nous avons étudiées, par analyse thermique, sont :

$$IAg\ \text{hex.} \rightleftharpoons \text{cubique}\quad 146^\circ\ (^3)$$

$$MoO_4Na_2\quad \gamma \rightleftharpoons \delta\quad 440^\circ\ (^4)$$

Les échantillons sont dégazés dans un vide de $10^{-5}$ mm Hg, puis chauffés à une vitesse uniforme de $1^\circ$ : mn dans le gaz étudié.

Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

1° La température de transformation de l'iodure d'argent varie selon la température de liquéfaction du gaz adsorbé; (143°,6 sous atmosphère d'hélium et 139°,0 sous atmosphère de $CO_2$).

2° Les gaz adsorbés n'ont pas d'influence nette sur la température de transformation du molybdate de sodium.

Ces résultats, en accord avec nos précédents travaux, mettent en évidence une fois de plus, les différences d'amplitude du phénomène selon la nature du solide examiné.

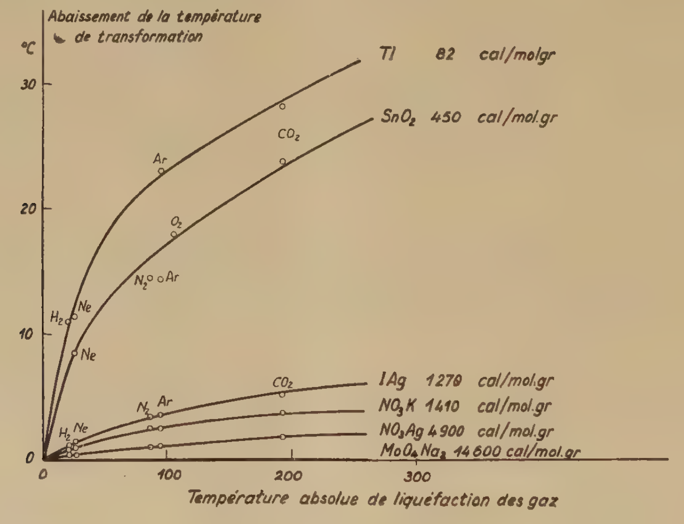



Fig. 1.

On pourrait penser que ces variations dépendent d'une diminution régulière de l'adsorption, lorsque la température augmente ou d'une différence de structure des corps solides étudiés; en réalité, l'expérience montre (5),

---

(3) Bloch et Möller, *Z. phys. Chem.*, A 152, 1931, p. 245.

(4) F. Hoermann, *Z. anorg. Ch.*, 177, 1929, p. 152.

(5) O. Schmidt, *Z. phys. Chem.*, 133, 1928, p. 266.

que ces influences sont relativement faibles pour les solides examinés aux températures comprises entre 100° et 500°. Mais, par contre, on remarque que ces variations paraissent dépendre notablement de la chaleur de transformation des différents corps solides étudiés. En effet, si l'on prend les températures de transformation des divers corps, dans l'hélium comme température de référence, et, si l'on exprime l'abaissement de la température de transformation de ces corps dans les gaz, en fonction de la température de liquéfaction de ces gaz, le facteur : chaleur de transformation, est mis en évidence d'une manière très nette (*fig.* 1).

Nous pouvons en déduire que :

1° L'amplitude de la variation de la température de transformation, est une fonction décroissante de la chaleur de transformation.

2° Cette variation est particulièrement nette et importante pour les solides, dont la chaleur latente de transformation est inférieure à 100 cal : mol : g (*fig.* 2).

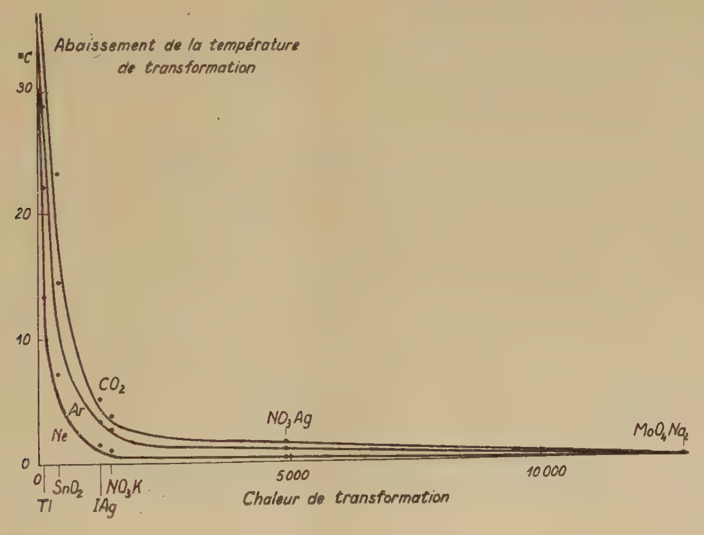



Fig. 2.

La première conclusion s'applique également aux travaux relatifs à l'influence des gaz adsorbés sur les points de fusion de corps cristallisés [6].

Il est donc logique d'admettre, en première approximation, que l'amplitude de la variation de la température de transformation est d'autant plus marquée que la différence de niveau énergétique entre les deux phases du solide est plus faible.

---

[6] H. Forestier et J. Maurer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1664.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la disparition de l'antiferromagnétisme du protoxyde de nickel* NiO *sur l'activité chimique de cet oxyde.* Note de M. **Georges Nury**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique tend à annuler la réactivité de l'oxyde de nickel divalent NiO entre 300 et 400° C.

Dans une Note précédente [1] nous avons mis en évidence l'influence de la disparition de l'antiferromagnétisme de $Cr_2O_3$ et de CoO sur l'activité chimique de ces deux oxydes. Le présent travail est consacré à l'étude de l'influence de la transformation d'un autre oxyde antiferromagnétique, le protoxyde de nickel NiO.

L'accord n'est pas complet entre les auteurs quant à la température de transition magnétique de l'oxyde de nickel; certains la situent aux environs de 500° K [2], d'autres vers 375° C [2]; enfin, M. Foex [4] signale un maximum de coefficient de dilatation, d'allure $\lambda$ vers 250° C. C'est pourquoi nous avons étudié le comportement de cet oxyde dans un intervalle de température compris entre 200 et 425° C.

La méthode utilisée consiste à suivre avec précision les variations de la vitesse de réduction, par l'hydrogène, du protoxyde de nickel obtenu par déshydratation, sous vide poussé et à température relativement basse (218° C), de l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$.

Une petite quantité d'oxyde, finement broyé, est maintenue sous courant d'hydrogène, pur et sec, pendant 2 h, dans un four électrique réglé à la température désirée; l'échantillon est refroidi ensuite sous courant d'azote, sec et exempt d'oxygène (pour éviter la formation de nickel pyrophorique), puis extrait du four.

Le nickel formé est dosé par la méthode magnétique; une étude systématique aux rayons X a pleinement confirmé les résultats donnés par cette méthode.

Les résultats obtenus sont résumés sur la figure ci-après.

La courbe température-pourcentage de nickel formée présente deux discontinuités très marquées à 265 et 350° C; par ailleurs, la vitesse de réaction est pratiquement nulle entre 300 et 340° C d'une part, entre 355 et 400° C d'autre part.

---

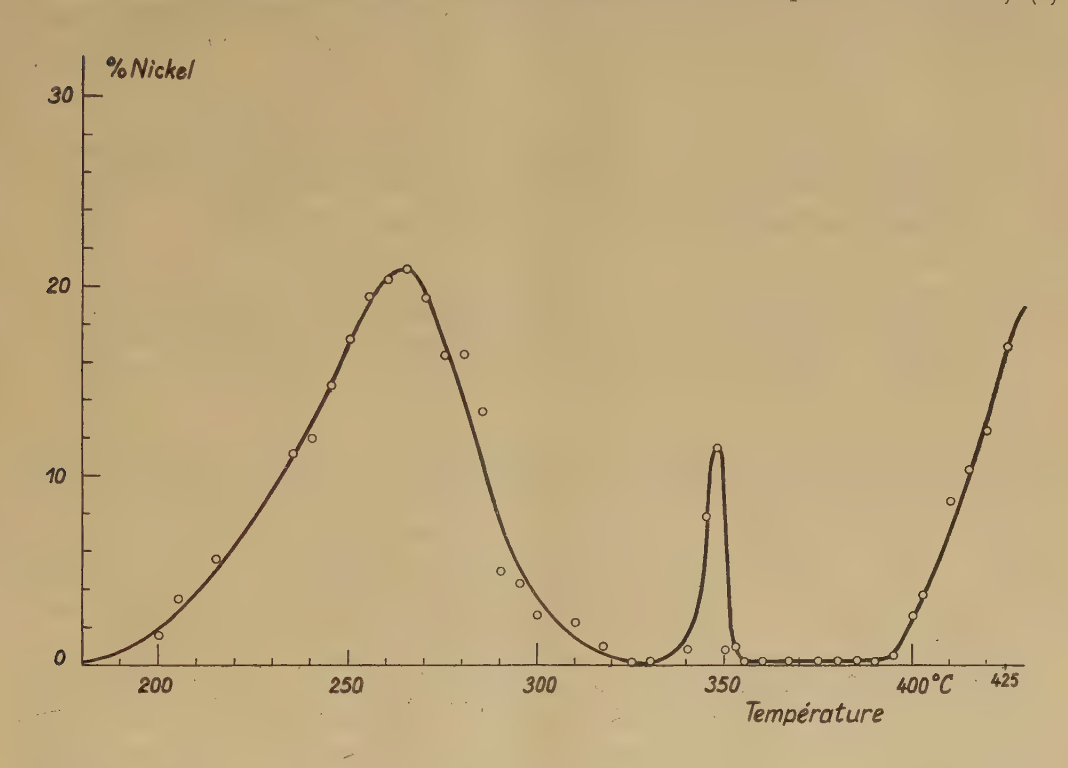
[1] *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1167.

[2] S. Greenwald et J. S. Smart, *Nature*, **166**, 1950, p. 524.

[3] M. Foex et M^lle C. Henry la Blanchetais, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1579.

[4] *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 193. *Société chimique de France*, séance du 8 février 1952.

Le maximum de vitesse de réaction à 265° C peut être relié, en accord avec les travaux de M. M. Foex, à l'anomalie de dilatation observée vers 250° C ([5]); la discontinuité très nette à 350° C (maximum aigu de vitesse de réduction) semble liée étroitement au point de Curie du nickel (fait observé antérieurement dans un cas semblable par M. R. Lille) ([6]).




Enfin, le fait que la vitesse de réaction passe par un minimum très étalé entre 300 et 400° C (abstraction faite de l'anomalie à 350° C) paraît être en relation avec les résultats de l'étude magnétique de l'oxyde de nickel ([3]), étude qui révèle un maximum très étalé de susceptibilité magnétique vers 375° C (passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique pur).

En résumé, nous voyons que les résultats obtenus dans le présent travail sont sensiblement différents de ceux observés pour les oxydes CoO et $Cr_2O_3$, puisque le passage très lent de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique, au lieu d'augmenter la réactivité de l'oxyde de nickel, tend pratiquement à l'annuler. Par contre, l'anomalie dilatométrique observée par M. M. Foex entraîne, vers 265° C, un maximum important de vitesse

---

([5]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 193; *Société chimique de France*, séance du 8 février 1952.

([6]) *Thèse*, Strasbourg, 1943, p. 49.

de réaction, en accord avec nos études précédentes ([1]). Quoi qu'il en soit, ces résultats confirment l'influence des transformations du second ordre en général, sur l'activité chimique des corps considérés ([7]) et peuvent présenter de l'intérêt pour les techniques de préparation du nickel réduit; ils apportent, en outre, une explication au fait bien connu que le nickel réduit doit être préparé à température inférieure à 280° C, si l'on veut obtenir un catalyseur actif.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de l'accélération de certaines réactions chimiques sous l'action d'un champ électrique.* Note de M. **José Lima-de-Faria**, présentée par M. Louis de Broglie.

On présente un mécanisme pour l'accélération de certaines réactions chimiques sous l'action d'un champ électrique. On donne des précisions sur l'application de ce phénomène à l'analyse qualitative en montrant que dans le cas de la réaction du $Pb(NO_3)_2 + NaI$, on arrive à une sensibilité 10 fois plus grande que celle obtenue en conditions normales.

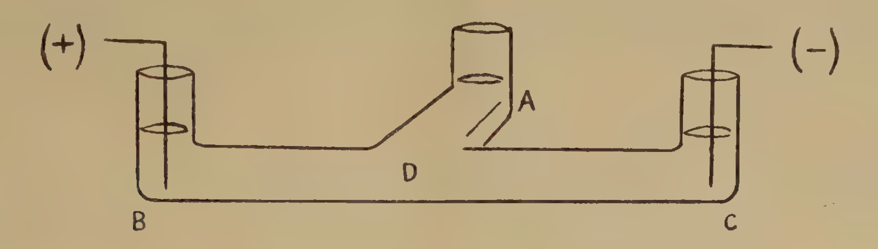
A la suite d'une étude détaillée d'expériences de précipitations sous l'action d'un champ électrique, en particulier de la réaction $Pb(NO_3)_2+NaI$, et en suivant les idées que nous avons exposées dans une Note précédente ([1]), nous sommes arrivé à admettre le mécanisme suivant, comme un mécanisme possible du phénomène de l'accélération de certaines réactions chimiques sous l'action d'un champ électrique.

Considérons, pour fixer les idées, le cas du $Pb(NO_3)_2 + NaI$ et rappelons qu'on remplit le tube en T avec une solution faible de NaI et l'on verse dans l'extrémité A (*voir* la figure) une goutte d'une solution concentrée de $Pb(NO_3)_2$. Les ions $Pb^{++}$ en arrivant à D commencent à se séparer légèrement des ions $NO_3^-$ sous l'action du champ électrique, les ions $Pb^{++}$ étant attirés vers la cathode et les $NO_3^-$ vers l'anode. En même temps que s'opère cette séparation, les ions $I^-$ de la solution viennent entourer les ions $Pb^{++}$ compensant ainsi la distribution non homogène des charges; ceci donne comme résultat une augmentation locale de la concentration des ions $I^-$ dans cette région et, par conséquent, de la précipitation. Les ions continuent à se diffuser et à se séparer et le phénomène se propage. Dans la branche anodique il doit exister de même une augmentation locale de la concentration des ions $K^+$, entourant les $NO_3^-$, mais le produit de cette réaction étant incolore on n'observe rien.

([7]) H. Forestier et R. Lille, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1891; R. Lille, *Thèse*, Strasbourg, 1943; H. Forestier et G. Nury, *Colloque international sur l'état solide*, Paris, 1948; G. Nury et H. Forestier, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 123.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 252.

Nous avons pu mettre en évidence, et d'une façon visible, cette augmentation locale de concentration. En effet, si ces hypothèses sont exactes, alors, même avec deux substances qui ne réagissent pas entre elles, mais qui sont très ionisables, l'augmentation locale de concentration devrait se produire; et si une des substances était colorée, on pourrait voir et suivre l'évolution de cette augmentation locale de concentration. Nous




avons encore opéré avec un tube de verre en T (dimensions : BC = 15 cm, AD = 4 cm, diamètre = 0,8 cm, *voir* la figure) placé horizontalement. Nous avons versé dans l'extrémité A une goutte d'une solution concentrée de $Pb(NO_3)_2$ (0,2 M : l) sur une solution faible de $KMnO_4$ ($2.10^{-4}$ M : l) qui remplissait initialement le tube. En appliquant aux extrémités B et C une différence de potentiel de 280 V, nous avons vu apparaître du côté cathodique une augmentation nette de la coloration pourpre (accumulation d'ions $MnO_4^-$) et du côté anodique une décoloration (accumulation d'ions $K^+$). Ce phénomène est observé initialement en D et se propage après dans les deux branches anodiques et cathodiques. Nous avons essayé avec le $KMnO_4$ d'autres substances, comme le $NaNO_3$, $KNO_3$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, KOH, $K_3Fe(CN)_6$, etc., et nous avons toujours obtenu le même résultat. Dans une Note précédente [1] nous avons considéré la décoloration observée dans l'action du HCl sur le $KMnO_4$ comme une réaction chimique provoquée par le champ électrique (réduction du $KMnO_4$ par le HCl). En étudiant en détail cette expérience, nous sommes arrivé à la conclusion que dans ce cas il ne s'agit pas d'une réaction chimique, mais simplement d'une augmentation locale de la concentration en $K^+$.

L'augmentation locale de concentration paraît jouer un rôle fondamental dans ce phénomène. Nous nous sommes cependant posé la question de savoir s'il n'y aurait pas, par ailleurs, lieu de considérer une certaine augmentation de l'énergie d'activation provoquée par le champ électrique. Les expériences que nous avons faites jusqu'à présent nous amènent à penser que l'activation ne doit pas intervenir d'une façon remarquable dans ce phénomène.

Il nous semble intéressant de signaler le rapport étroit qui existe entre la différence de potentiel appliquée et la quantité de précipité produite;

ceci permettant d'obtenir une quantité variable de précipité en faisant varier la différence de potentiel pendant l'expérience.

Dans le but d'une future application de ce phénomène à l'analyse qualitative, nous nous sommes proposé la détermination de la concentration minimum de NaI pour laquelle, en utilisant cet appareil, une goutte d'une solution concentrée de $Pb(NO_3)_2$ arrivait encore à former un précipité. Nous avons trouvé la valeur $2.10^{-4}$ M : l. Dans les conditions normales, c'est-à-dire sans champ électrique, cette concentration minimum est de l'ordre de $2.10^{-3}$ M : l, ce qui montre que par ce procédé nous arrivons à une sensibilité dix fois plus grande.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des phénomènes électrolytiques à l'aide de courants alternatifs faibles et de fréquence variable.* Note de M. **Israël Epelboin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le relevé de l'impédance d'une cellule électrolytique en fonction de la fréquence (spectre électrique) permet l'étude des phénomènes aux électrodes. En particulier, on décèle un effet de résonance lié à l'apparition d'une couche de diffusion autour de l'électrode qui est susceptible de subir une dissolution sélective.

Afin d'étudier l'électrolyse, particulièrement les phénomènes aux électrodes, nous avons superposé au courant continu de polarisation un courant sinusoïdal d'amplitude faible et constante; la méthode que nous utilisons est apparentée à la spectroscopie électrique d'absorption et elle consiste à relever entre deux électrodes A et B les variations de l'impédance ($Z = R - j/C\omega$) dans un large domaine de fréquence. Nous étudions ici les phénomènes à l'électrode A polarisée positivement grâce à un circuit dont l'impédance est suffisamment élevée pour ne pas intervenir dans le relevé de Z et nous choisissons la forme, la dimension et la nature de l'anode et de la cathode afin que les variations de Z traduisent principalement les phénomènes en A. Comme l'électrolyse évolue souvent très rapidement, l'utilisation des ponts usuels d'impédance n'est pas toujours indiquée en basse fréquence. Mais contrairement à la spectroscopie d'absorption classique (magnétique ou électrique), celle des phénomènes électrolytiques peut être basée uniquement sur la variation du module de l'impédance; on mesure $|Z|$ avec un impédancemètre par la méthode de substitution et le déphasage est contrôlé avec un oscillographe cathodique [1].

Lorsqu'on étudie avec des électrodes insolubles des solutions aqueuses ou des sels fondus, on constate que dans un large domaine de fréquences, la variation du module de l'impédance $|Z|$ est équivalente à celle d'une résistance

[1] Epelboin, Réunion du 8 au 10 mai 1951 de la Société de Chimie physique.

en série avec une capacité fixe; la capacité de l'électrode A peut donc se calculer à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite $y = f(\omega^2) = |Z|^2\omega^2$.

Ceci nous a servi à confirmer le rôle du degré d'hydratation des ions métalliques dissous dans un électrolyte dont les anions sont de faibles dimensions. Nous avons utilisé une électrode A en nickel et un mélange acide perchlorique-anhydride acétique (pureté 98 %), de composition $ClO_4H$, $6CH_3CO_2H$ correspondant à la résistivité électrique maximum [1]. Nous avons trouvé en collaboration avec Mlle E. Portier, que la capacité mesurée est au moins 6 fois supérieure à celle que l'on calcule en supposant une adsorption complète des anions $ClO_4^-$ sur l'électrode A. La différence entre les deux valeurs diminue de plus en plus si l'on fait dissoudre les ions Ni de l'anode par polissage électrolytique, et ceci peut indiquer que l'hydratation des ions Ni rend possible la formation d'une couche anhydre autour de l'anode, facilitant l'adsorption des anions non hydratés ($ClO_4^-$).

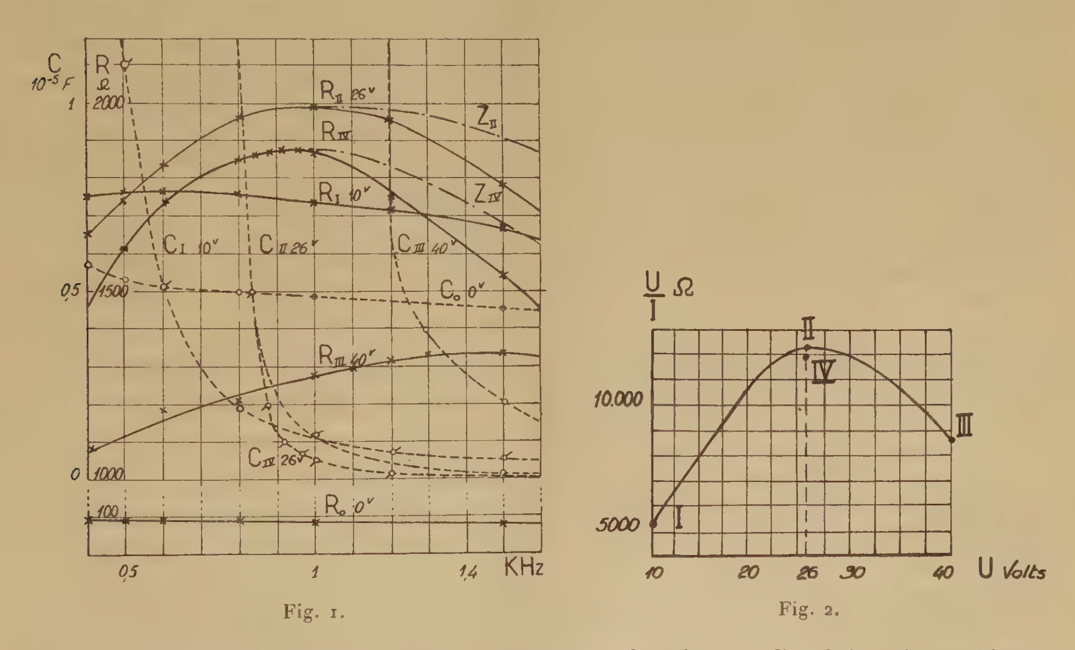



Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Caractéristiques $Z = R - j/C\omega$ en fonction de la fréquence d'un bain acéto-perchlorique ($ClO_4H$, $6CH_3CO_2H$) pour différentes tensions U aux bornes de la cellule. Électrodes : A, en nickel B, en platine.

Fig. 2. — Caractéristique résistance apparente U/I en fonction de la tension. Les indices des caractéristiques de la figure 1 correspondent aux points indiqués sur la figure 2.

Avec l'apparition d'une couche de diffusion à l'électrode A, les caractéristiques de Z en fonction de la fréquence présentent un maximum pour $|Z|$ et R, une relaxation pour C et ce phénomène de résonance est particulièrement aigu pour la tension correspondant au maximum de la résistance apparente U/I de la cellule électrolytique. Les figures 1 et 2 se rapportent à un bain très stable

$ClO_4H$, $6\,CH_3CO_2H$) ne contenant pas encore suffisamment d'ions Ni pour permettre le polissage électrolytique de l'anode A en nickel. Cette stabilité facilite la comparaison des mesures faites à l'impédancemètre avec celles relevées au pont. Lorsqu'il y a polissage, le phénomène de résonance se conserve, mais il est parfois perturbé par la rapide évolution du bain au cours même de la mesure et par des oscillations de la tension de polarisation. Cependant la fréquence de résonance de tous les bains électrolytiques à base de $ClO_4^-$ que nous avons étudiés à l'impédancemètre, se situe dans le domaine des fréquences acoustiques.

Ce phénomène de résonance existe encore, mais à fréquence plus basse, pour différents autres électrolytes : bains phosphorique-chromique, bains de polissage chimique de l'aluminium [2], bains d'acide chlorhydrique pour le polissage du platine en courant alternatif. Lorsque certaines conditions de polissage ne sont pas remplies, par exemple si la température est trop basse, la résonance peut encore se produire, mais il faut que l'électrode soit entourée d'une couche de diffusion. Dans de nombreux cas, il suffit de connaître $|Z|$ pour définir le spectre d'absorption, même lorsqu'il y a résonance, car la forte relaxation de la charge donne $|Z| = R$ (voir les courbes $Z_{II}$ et $Z_{IV}$ de la figure 1). Nous nous proposons d'utiliser ce qui précède pour enregistrer à chaque instant les coefficients caractéristiques de l'équation du mouvement des ions au voisinage de l'électrode A. On pourrait ainsi connaître la nature et la durée de vie des composés chimiques constitués au cours de l'électrolyse.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'adsorption de vapeur d'eau par l'alumine et la silice.* Note de M. **Denis Papée**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de l'adsorption de la vapeur d'eau a permis de distinguer l'adsorption physique d'une adsorption permanente. Seule la première intervient dans le cycle reproductible d'adsorption-désorption. Elle permet la détermination de la surface spécifique.

L'adsorption de la vapeur d'eau présente parfois un caractère particulier : gonflement dans le cas des argiles montmorillonitiques, pénétration lente dans celui des protéines. Il y a lieu de distinguer, dans chaque cas, l'adsorption physique des phénomènes qui l'accompagnent et qui traduisent le comportement spécifique du produit vis-à-vis de l'eau.

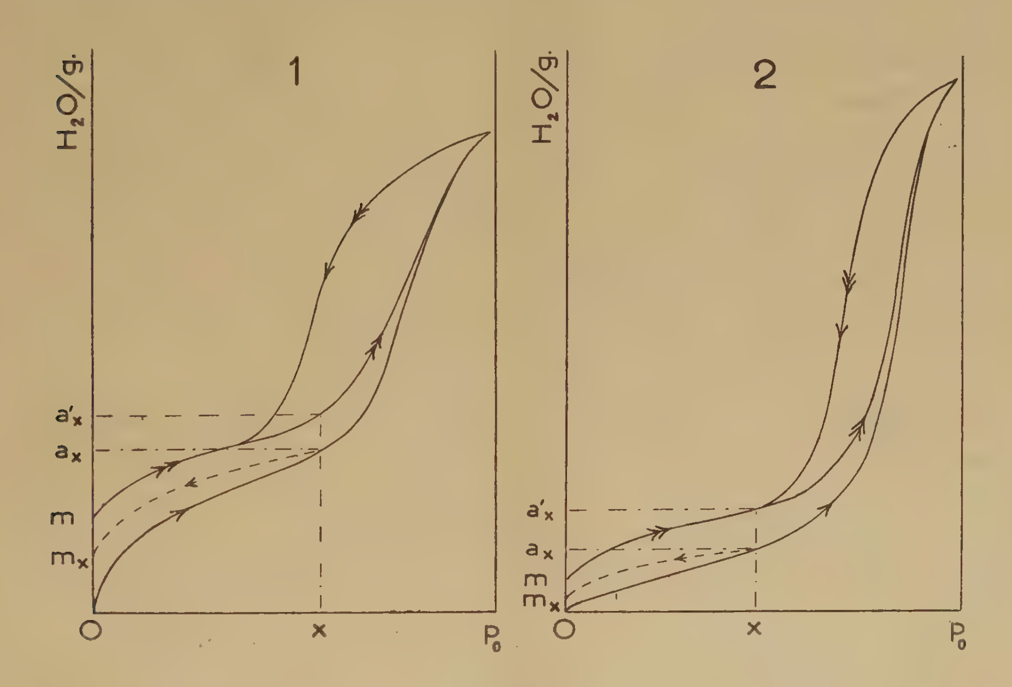
Notre étude a porté sur deux variétés de silice (gel monodispersé et précipité hétérodispersé) et deux d'alumine (une bayerite et un gel de bœhmite) calcinées dans des conditions variables.

Elle comporte, pour chaque produit, la détermination d'isothermes

(2) J. Herenguel et R. Segond, *Rev. de Métallurgie*, 48, 1951, p. 3.

à 25° au cours des opérations suivantes : première adsorption, première désorption suivie d'un dégazage jusqu'à une pression résiduelle inférieure à $10^{-2}$ mm Hg; puis plusieurs cycles successifs d'adsorption, désorption, dégazage. L'établissement de l'équilibre exige 1 à 4 h pour chaque point.

Dans tous les cas étudiés, une certaine quantité de vapeur $m$, adsorbée pendant la première opération, ne se laisse plus désorber à la même température : la première isotherme d'adsorption est distincte de l'ensemble des suivantes, tandis que les isothermes de désorption sont toutes confondues; un cycle reproductible est obtenu dès la seconde opération, la valeur $m$ demeure constante.




La première isotherme d'adsorption peut être considérée comme représentant la somme de l'adsorption physique et d'une adsorption permanente. Dans le cas des alumines, le caractère additif des deux phénomènes est mis en évidence par l'expérience suivante (*fig.* 1) : si après un parcours de la première isotherme jusqu'à une pression partielle $x$ on effectue une désorption suivie d'un dégazage, on obtient une valeur $m_x$ de l'adsorption permanente telle que $m - m_x = a'_x - a_x$, $a_x$ et $a'_x$ étant les ordonnées de la première isotherme d'adsorption et de celle représentant les suivantes. L'adsorption permanente varie avec la pression; elle prend fin au point où ces deux isothermes se rejoignent. L'adsorption physique est la même au cours de toutes les opérations.

Dans le cas des variétés de silice, la première isotherme se rapproche du type V et la différence d'ordonnées $a'_x - a_x$ passe par un maximum

supérieur à $m$ (*fig.* 2). La chaleur nette d'adsorption $E_1 - E_L$, calculée par l'équation B. E. T. pour la première isotherme (1000 cal environ) est inférieure à celle obtenue pour les suivantes (1600 cal). C'est l'inverse qui se produit pour les alumines (2 400 et 1600 cal). Cependant, l'adsorption permanente intervient dès le début de la première isotherme : par dégazage à partir de $x = 0,4$, on obtient déjà pour $m_x$ une fraction importante de $m$.

L'adsorption permanente ne modifie pas sensiblement la grandeur de la surface : l'adsorption de vapeur organique après un cycle de vapeur d'eau fournit généralement une valeur de 10 % inférieure à celle obtenue avec la même vapeur sur la surface initiale.

Puisque l'adsorption physique intervient seule à partir du second cycle, il est possible d'utiliser celui-ci pour la détermination de la surface spécifique en prenant pour origine sur l'axe des $y$ le point d'ordonnée $m$. Les valeurs concordent avec celles obtenues à partir des mêmes isothermes par l'application de la théorie de la condensation capillaire ou à partir d'isothermes de $n$-$C_7H_{16}$, $C_6H_6$ ou $C_6H_{12}$ effectuées après un cycle de vapeur d'eau. Il convient de remarquer toutefois que la surface ainsi mesurée peut n'être pas identique à la surface initiale.

Récemment, Kiselev et Smirnova [1] ont étudié l'adsorption de la vapeur d'eau sur des gels d'alumine calcinés. Ils ont observé un décalage progressif des isothermes avant l'obtention d'un cycle reproductible et concluent à l'impossibilité de mesurer les surfaces spécifiques au moyen des isothermes de vapeur d'eau.

En ne tenant compte sur les isothermes publiées par ces auteurs que de l'adsorption physique du cycle reproductible, on obtient des valeurs de la surface voisines de celles calculées par eux à partir des isothermes de méthanol.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'acide amidosulfonique sur l'iodure d'ammonium. Préparation du triodure d'ammonium.* Note (*) de MM. **Triphon Karantassis** et **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Paul Pascal.

En étudiant l'action de l'acide amidosulfonique sur les iodures alcalins de Cs, Rb, K et Na, on a trouvé [1] que dans tous les cas cet acide agit comme oxydant et transforme ces iodures en triodures du type $I_3M$.

Nous avons étudié de la même manière l'action de l'acide amidosulfonique

(1) *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 1949, p. 1018.

(*) Séance du 18 février 1952.

(1) P. Sakellaridis, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 610.

sur l'iodure d'ammonium. Nous avons constaté que d'une façon analogue l'acide amidosulfonique conduit à la formation de triodure d'ammonium.

Si dans une solution concentrée d'iodure d'ammonium, on ajoute un excès d'acide amidosulfonique, elle brunit et cette coloration est atteinte plus rapidement si l'on opère à chaud. Par évaporation, des cristaux bleu noir prismatiques se déposent. Ces cristaux ont habituellement une forme tabulaire : stables à l'air sec, ils deviennent déliquescents à l'air humide. Quand on les chauffe, ils ne fondent pas, mais ils libèrent de l'iode en même temps qu'ils se couvrent d'une couche d'iodure d'ammonium.

L'analyse a montré que ces cristaux correspondent à la formule $I_3NH_4$.

| | $I_2$ %. | $NH_3$ %. |
|---|---|---|
| Trouvé | 95,03 | 4,03 |
| | 95,17 | 4,16 |
| Valeur théorique $I_3NH_4$ | 95,48 | 4,26 |

Par conséquent la réaction qui a lieu entre l'acide amidosulfonique et l'iodure d'ammonium est la suivante :

$$3INH_4 + 2NH_2SO_3H + OH_2 \rightarrow I_3NH_4 + SO_4(NH_4)_2 + SO_3(NH_4)_2.$$

On a constaté l'existence de sulfate et de sulfite d'ammonium dans les produits de la réaction.

Les cristaux de triodure d'ammonium sont très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène. Il est par conséquent possible d'obtenir le triodure d'ammonium plus aisément, si l'on traite par l'éther ou le benzène la solution obtenue par l'action de l'acide amidosulfonique sur l'iodure d'ammonium. Par évaporation de l'extrait éthéré ou benzénique les cristaux de triodure d'ammonium se déposent.

La dissolution du triodure d'ammonium dans l'eau s'accompagne d'une dissociation qui met de l'iode en liberté. On a déterminé le pourcentage d'iode libre et l'on a trouvé 68,11 %. Par conséquent la dissociation de $I_3NH_4$ en solution a lieu selon la réaction pratiquement totale

$$I_3NH_4 \rightleftharpoons I_2 + INH_4.$$

En effet le pourcentage d'iode libéré calculé selon la réaction ci-dessus est de 66,66 %.

La solubilité du $I_3NH_4$ dans l'eau augmente en présence d'iodure de potassium. Nous avons remarqué que la température (au-dessous de 30°C) et la concentration n'influencent pas la dissociation de $I_3NH_4$. Dans tous les cas le pourcentage d'iode libre est constant. Dans les tableaux suivants nous donnons les résultats obtenus en étudiant par l'hyposulfite la teneur de l'iode libre en fonction de la concentration et de la température.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec les mêmes solutions même après six mois d'abandon.

| Quantité employée en cm³ de la solution de $I_3NH_4$. | Quantité d'eau ajoutée en cm³. | Quantité de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N en cm³. |
|---|---|---|
| 20 | – | 1,2 |
| 20 | 10 | 1,2 |
| 20 | 20 | 1,2 |
| 20 | 30 | 1,2 |
| 20 | 50 | 1,2 |
| 20 | 100 | 1,2 |

| Quantité employée en cm³ de la solution de $I_3NH_4$. | Température de la solution à titrer. | Quantité de $S_2O_3Na_2$ 0,1 N en cm³. |
|---|---|---|
| 30 | 15° | 1,8 |
| 30 | 20 | 1,8 |
| 30 | 25 | 1,8 |
| 30 | 28 | 1,8 |
| 30 | 30 | 1,8 |

CHIMIE MINÉRALE. — *Paramètres cristallins et constitution des spinelles mixtes* $Fe_2O_3\gamma$ — $Co_3O_4$. Note de MM. **Jacques Robin** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une récente Note [1] nous avons indiqué les limites des domaines de stabilité des solutions solides à structure de spinelle $Fe_2O_3\gamma$ — $Co_3O_4$ en fonction de la composition et de la température. Nous avions montré antérieurement [2] la possibilité d'obtenir ces solutions solides dans un état métastable, à des températures peu élevées (vers 300° C) et avions cherché à déterminer par la diffraction des rayons X les variations de leur paramètre cristallin en fonction de la composition. Ces mesures étaient assez peu précises, à cause de l'état de cristallisation médiocre des échantillons, qui donnaient des anneaux de Debye-Scherrer flous. La possibilité qui nous a été offerte depuis lors d'obtenir aux hautes températures et dans certaines limites de composition ces solutions solides dans un état stable et bien cristallisé, nous a permis d'en déterminer les paramètres avec une précision bien supérieure, à l'aide de la méthode des diagrammes en retour avec étalon.

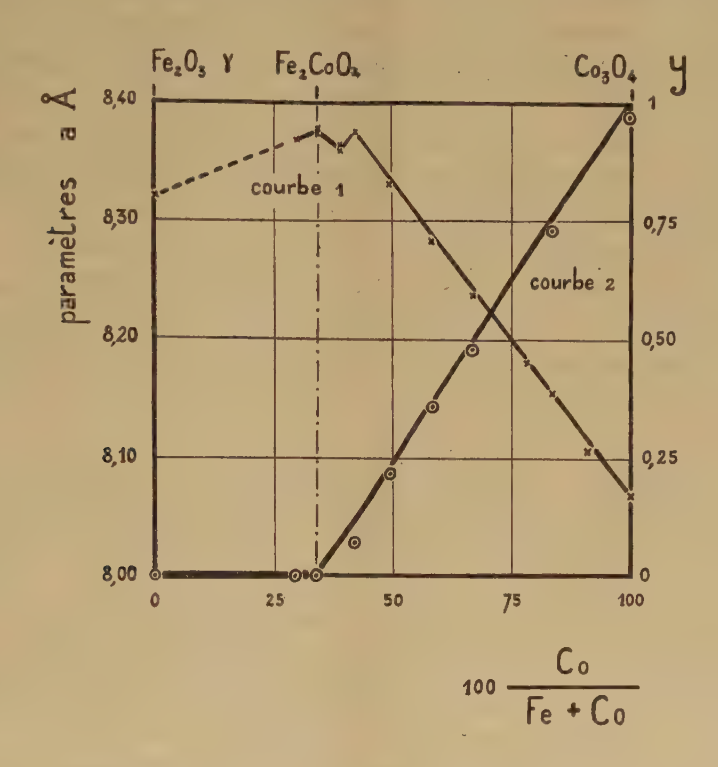
La courbe de variation des paramètres en fonction de la composition, représentée dans la figure (courbe 1) comprend deux branches distinctes dont le point de rencontre correspond à la composition du ferrite de cobalt $Fe_2CoO_4$ (33,3 % Co).

1. La branche correspondant aux teneurs inférieures à 33,3 % Co est déterminée par trois points expérimentaux, correspondant respectivement à l'oxyde $Fe_2O_3\gamma$ pur ($a$=8,320 Å), à la phase intermédiaire renfermant 30 % Co et au ferrite de cobalt ($a$ = 8,374 Å) qui sont pratiquement alignés. L'absence de points expérimentaux dans l'intervalle 0 — 30 % Co est due à l'impossibilité d'obtenir des systèmes monophasés bien cristallisés dans ce domaine de composition.

2. La branche correspondant aux teneurs supérieures à 33,3 % Co, définie

[1] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 734.
[2] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1830.

par de nombreux points expérimentaux est sensiblement linéaire entre 41,7 et 100 % Co ($Co_3O_4$ : $a = 8{,}070$ Å). Entre 33,3 et 41,7 % Co apparaît un minimum de faible amplitude, parfaitement reproductible quelle que soit la température à laquelle ont été préparés les échantillons, et pour le moment inexpliqué.




La présence de deux branches distinctes dans la courbe de variation des paramètres conduit à admettre que la formation des solutions solides $Fe_2O_3\gamma — Co_3O_4$ résulte de deux mécanismes différents suivant que l'on considère les phases renfermant plus ou moins de 33,3 % Co.

Le premier permet de passer d'une façon continue de $Fe_2O_3\gamma$ à $Fe_2CoO_4$ et s'accompagne d'une variation du rapport du nombre des cations à celui des anions dans le réseau commun. Les phases correspondantes répondent à la formule générale $Fe_{(8-2x)/3}Co_xO_4$ avec $O < x < 1$ aux températures peu élevées et $0{,}89 < x < 1$ à 1000°C.

Le second mécanisme permet de passer de $Fe_2CoO_4$ à $Co_3O_4$ et consiste en une substitution progressive des ions cobalt aux ions fer dans le réseau spinelle. Le rapport du nombre des cations à celui des anions reste invariable et ces phases répondent à la formule générale $Fe_{2-2y}Co_{1+2y}O_4$ avec $O < y < 1$ aux températures auxquelles la miscibilité est totale.

Nous avons cherché à vérifier le second mécanisme par l'analyse chimique. En effet, la substitution des ions cobalt aux ions fer au delà de la composition

$Fe_2CoO_4$ doit entraîner l'apparition dans le réseau d'un nombre croissant d'ions cobalt dans un état de valence supérieure à 2, qui peuvent être dosés en solution par leur action oxydante sur les ions ferreux.

L'oxyde est attaqué, sous un courant d'azote purifié, par une solution chlorhydrique concentrée en présence d'un volume connu de solution titrée de sulfate ferreux et d'ammonium en excès. Après dissolution l'excès de sel ferreux est titré par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de Ba. Les points expérimentaux obtenus par cette méthode permettent de tracer une courbe $y = f(\% \text{ Co})$ et indiquent une variation régulière de la teneur en ions cobalt de valence supérieure à 2, conforme à la formule donnée plus haut (courbe 2).

L'ensemble de ces résultats nous permet donc de préciser le mécanisme du passage continu de $Fe_2O_3\gamma$ à $Co_3O_4$ que nous avions proposé dans notre première publication [2] et montre qu'il se décompose en réalité en deux opérations distinctes correspondant chacune à un domaine particulier de composition.

CHIMIE MINÉRALE. — *Peroxydation spontanée des amalgames alcalins.* Note (*) de M. **Émile Rinck** et Mlle **Yvette Chassain**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les amalgames de rubidium et de cæsium se peroxydent dans une atmosphère d'air ou d'oxygène sec à l'état de $Rb_2O_4$ et $Cs_2O_4$ qui oxydent à leur tour une certaine quantité de mercure en oxyde mercureux $Hg_2O$. L'amalgame de sodium au contraire, ne se peroxyde que de façon insignifiante.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que l'amalgame de potassium liquide, maintenu au contact de l'air ou d'oxygène sec, se peroxyde en donnant $K_2O_4$ qui oxyde de son côté une certaine quantité de mercure, à l'état d'oxyde mercureux $Hg_2O$. On pouvait s'attendre à ce que les autres amalgames alcalins et notamment ceux de rubidium et de cæsium, se comportent de façon analogue. Nous avons examiné l'action de l'oxygène pur ou dilué sur ces amalgames.

Préparation. — Les amalgames de rubidium et de cæsium sont préparés par électrolyse de solutions à 10 % de leurs chlorures purs. On obtient ainsi des amalgames titrant au maximum 4/1000 en poids de métal alcalin et utilisés tels quels ou dilués. Peu stables, ils sont immédiatement placés dans des flacons à bouchon rodé en atmosphère d'oxygène sec. On observe qu'ils se recouvrent instantanément d'une couche mordorée, indiquant le début de la réaction.

---

(*) Séance du 18 février 1952.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1196.

L'amalgame de sodium, également étudié, a été préparé par électrolyse d'une solution de soude pure.

Nous avons traité ces amalgames selon la méthode décrite antérieurement ([1]). Pour les amalgames de rubidium et de cæsium, l'oxydation du métal alcalin est terminée après 4 à 7 jours; pour l'amalgame de sodium au contraire, le tiers seulement du métal est oxydé après 15 jours.

Les produits obtenus sont analysés de la façon indiquée dans la Note précédente ([1]).

Résultats. — 1° *Amalgames de rubidium et de cæsium.* — Les masses noires ou mordorées formées lors de l'oxydation des amalgames de rubidium et cæsium donnent avec l'eau un violent dégagement d'oxygène et abandonnent une poudre verte semblable à celle obtenue avec l'amalgame de potassium. L'analyse montre que cette poudre est constituée par de l'oxyde mercureux $Hg_2O$.

Les quantités d'oxygène dégagé correspondent à des peroxydes dont la formule oscille entre $Rb_2O_{2,9}$ et $Rb_2O_{3,5}$ pour l'amalgame de rubidium, et $Cs_2O_{2,7}$ et $Cs_2O_{3,6}$ pour l'amalgame de cæsium. Les écarts entre ces formules, un peu plus importants que celui observé pour les peroxydes formés par l'amalgame de potassium, semblent dus à la plus grande instabilité des amalgames de rubidium et de cæsium vis-à-vis de l'humidité.

En additionnant dans ces formules l'oxygène transmis au mercure pour la formation de $Hg_2O$, on se rapproche dans tous les cas du tétroxyde $Rb_2O_4$ et $Cs_2O_4$.

2° *Amalgame de sodium.* — Contrairement à ce qui se passe pour le groupe des amalgames de potassium, rubidium et cæsium, l'amalgame de sodium ne se peroxyde guère ni dans l'air, ni dans l'oxygène.

Nos essais ont porté sur des amalgames titrant environ 2/1000 de sodium et traités exactement comme les précédents. Soumis à l'action de l'eau, après un contact de 15 jours avec l'oxygène, ces amalgames ne dégagent que des quantités très faibles d'oxygène. L'expérience montre que la peroxydation de l'amalgame de sodium est plus de 100 fois moins importante que celle des autres amalgames alcalins.

Conclusions. — Il résulte de l'ensemble de ces essais que les amalgames du groupe potassium, rubidium et cæsium se peroxydent spontanément à l'air ou dans l'oxygène sec pour donner le peroxyde $M_2O_4$. Ce peroxyde oxyde une certaine quantité de mercure à l'état d'oxyde mercureux. La masse de $Hg_2O$ formé croît avec le temps de contact, mais n'est pas dans un rapport stœchiométrique avec celle du peroxyde qui fournit l'oxygène. Dans les mêmes conditions, l'amalgame de sodium ne donne que des quantités minimes d'un peroxyde, dont la formule n'a pu être déterminée.

Nous examinerons prochainement le comportement de l'amalgame de lithium et des amalgames alcalino-terreux.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation par chromatographie sur papier des phosphates, phosphites et hypophosphites.* Note de MM. **André Bonnin** et **Pierre Süe**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La séparation de très petites quantités de sels de phosphore est un problème analytique difficile, tant pour les sels de valence 5 que pour ceux de valences inférieures. Récemment, Ebel et Volmar (1) ont effectué la séparation des ortho, pyro, méta et polyphosphates par chromatographie sur papier.

Pour étudier les états chimiques du radiophosphore formé dans les réactions $^{35}Cl(n, \alpha)\,^{32}P$ et $^{32}S(n, p)\,^{32}P$, nous avons été amenés à essayer cette méthode. Nous avions déjà constaté que des cristaux uniques de NaCl irradiés aux neutrons rapides et dissous dans l'eau, donnaient du phosphore à la valence 5 et à des valences inférieures (2).

La chromatographie a été faite sur des mélanges en quantités variables des sels suivants : $PO_4HNa_2$, $PO_3HNa_2$, $PO_2H_2Na$. Le solvant utilisé est un mélange à volumes égaux de butanol normal, de dioxane et d'ammoniaque 1N. Les papiers Whatman n° 1 et Durieux n° 122 *bis*, sont lavés à l'acide chlorhydrique normal et rincés à l'eau, comme le conseillent Hanes et Isherwood (3), puis découpés en bandelettes de 1,5 cm de large ; les solutions à étudier sont déposées à 5 cm du bord inférieur. Le développement, ascendant est effectué dans une cellule analogue à celle décrite par Laskowski et Mac Crone (4) et dure une vingtaine d'heures. La révélation est effectuée par la méthode de Hanes et Isherwood (3) : formation de complexes avec le molybdène qui, réduits par $H_2S$, donnent des taches bleues.

Les valeurs du tableau I, obtenues avec des sels purs montrent que les séparations sont nettes.

Pour des mélanges, les résultats sont les mêmes pour de petites quantités de chaque constituant (moins de 20 μg de P). Pour des quantités plus importantes, les migrations sont légèrement plus faibles comme on peut le voir sur le tableau II.

Le tableau III donne les positions des taches pour les mélanges des trois sels séparés sur papier Whatman et Durieux.

Ces essais montrent que cette méthode est satisfaisante, et à côté des travaux qu'elle nous permet d'entreprendre en chimie nucléaire, il est à signaler qu'elle peut présenter un intérêt en microanalyse.

---

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 415.

(2) Caillat et Süe, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1666; Süe et Caillat, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1864.

(3) *Nature*, 164, 1949, p. 1107.

(4) *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 1579.

TABLEAU I.

| | Phosphates | | Phosphites | | Hypophosphites | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{B}{C}$. | $\frac{A}{C}$. | $\frac{B}{C}$. | $\frac{A}{C}$. | $\frac{B}{C}$. | $\frac{A}{C}$. |
| 3,5 μg...... | 0,13 | 0,15 | 0,20 | 0,24 | 0,60 | 0,62 |
| 10 » ...... | 0,13 | 0,15 | 0,19 | 0,24 | 0,59 | 0,66 |
| 16,5 » ...... | 0,10 | 0,15 | 0,17 | 0,24 | 0,51 | 0,62 |
| 35 » ...... | – | – | 0,15 | 0,23 | – | – |
| 100 » ...... | 0,00 | 0,13 | – | – | 0,46 | 0,63 |
| 200 » ...... | 0,00 | 0,13 | 0,08 | 0,20 | 0,44 | 0,66 |
| 300 » ...... | 0,00 | 0,14 | 0,04 | 0,19 | 0,44 | 0,68 |

*Nota.* — A, B, C représentent respectivement les distances en centimètres à la tache de départ des bords supérieurs et inférieurs de la tache finale, et du front de solvant.

Ce tableau correspond au papier Whatman, n° 1, qui donne des résultats plus reproductibles que le papier Durieux, n° 122 *bis*.

TABLEAU II (Whatman n° 1).

| Phosphates. | | | Phosphites. | | | Hypophosphites. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Quantités. (μg). | $\frac{B}{C}$. | $\frac{A}{C}$. | Quantités. (μg). | $\frac{B}{C}$. | $\frac{A}{C}$. | Quantités. (μg). | $\frac{B}{C}$. | $\frac{A}{C}$. |
| 3,5 | 0,13 | 0,15 | 3,5 | 0,20 | 0,24 | 3,5 | 0,60 | 0,62 |
| 300 | 0,00 | 0,15 | 3,5 | 0,16 | 0,20 | 3,5 | 0,56 | 0,60 |
| – | – | – | 300 | 0,04 | 0,19 | 3,5 | 0,47 | 0,52 |

TABLEAU III.

| | Phosphates. | | | Phosphites. | | | Hypophosphites. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Quantités (μg). | B. | A. | Quantités (μg). | B. | A. | Quantités (μg). | B. | A. | C. | Durée h |
| Whatman 1... | 3,5 | 2,8 | 3,2 | 3,5 | 4,3 | 5,2 | 3,5 | 12,7 | 13,1 | 21,2 | 17 45 |
| Durieux 122*bis*. | 3,5 | 2,2 | 3,1 | 3,5 | 3,4 | 4,4 | 3,5 | 12,1 | 13,0 | 23,5 | 18 10 |
| W........... | 10 | 2,7 | 3,2 | 10 | 4,1 | 5,2 | 10 | 12,7 | 14,1 | 21,5 | 17 45 |
| D............ | 10 | 2,4 | 3,4 | 10 | 3,6 | 4,8 | 10 | 12,5 | 13,7 | 23,9 | 18 10 |
| W........... | 300 | 0,0 | 3,7 | 3,5 | 4 | 4,9 | 3,5 | 13,6 | 14,6 | 24,3 | 22 50 |
| D............ | 300 | 0,0 | 2,8 | 3,5 | 3,2 | 4,2 | 3,5 | 12 | 12,8 | 21,2 | 18 10 |

*Nota.* — A, B, C sont en centimètres.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la stabilité des ions carbonium à l'aide d'une notation spéciale.* Note (*) de M. **J. Joseph Jennen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la désamination nitreuse des α-amino-cycloalcoyl-alcools,

(*) Séance du 18 février 1952.

effectuée en milieu hydro-acétique diluée provoque une transposition intramoléculaire en conduisant à des composés carbonylés. Par contre la désamination des (hydroxy-1 cyclohexyl)-arylaminométhanes du type

$$H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}\underset{OH}{\overset{}{C}}-\underset{NH_2}{CH}-C_6H_4-R$$

se produit sans extension de cycle : au lieu d'obtenir des arylcycloheptanones, il se forme des glycols.

Cette réaction a été étudiée par Mme Elphimoff-Felkin et Mlle Tchoubar [1] qui en donnent une interprétation électronique. Elles admettent la formation initiale d'un ion carbonium (A)

$$\underset{(A)}{\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C}-\overset{(+)}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}} \qquad \underset{(B)}{R_2-\underset{OH}{\overset{+}{C}}-C\!\!\begin{matrix}R_1\\R_3\\R_4\end{matrix}}$$

Cet ion intermédiaire (A) peut être stabilisé par résonance avec un noyau aromatique $R_3$; alors il ne se produit pas de transposition. Mais si l'ion A est moins stable, il ne peut empêcher la formation de l'ion B résultant de la transformation; et alors la désamination donne lieu à la formation de produits transposés.

Cette interprétation se confirme par une nouvelle notation, que nous [2] avons introduite pour la double liaison et les systèmes de doubles liaisons conjuguées. Nous donnons ici un parallélisme entre la notation usuelle et spéciale :

$$>C=C< \qquad \Big| \qquad >C\!-\!\!\!\!+\!\!\!\!-\!C<$$

$$>\overset{(-)}{C}-\overset{(+)}{C}< \qquad \Big| \qquad >\underset{(-)}{C}-\overset{(+)}{C}<$$

Cette nouvelle notation nous permet de décrire l'état intermédiaire entre ces deux formules limites par une forme mésomère portant une demi-charge

---

(1) Mme I. Elphimoff-Felkin et B. B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1314.

(2) J. Jennen, *Mededel. Vlaam. chem. Ver.*, 12, 1950, p. 133-236; (*Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 9968*e*).

positive ⊕ et négative ⊖. L'extrémité s'appelle *périchrome*.

C'est précisément cet état particulier, qui exige une notation spéciale [3].

On distingue donc un segment réel, représentant un doublet électronique, et un segment virtuel. Ici ils pivotent dans le même sens (vecteurs parallèles).

L'ion A est alors caractérisé par la formule

Cet ion (A) ne peut être stable que lorsqu'il peut entrer en résonance c'est-à-dire former des doubles liaisons comme indiqué dans le parallélisme plus haut.

C'est bien facile lorsque $R_3$ est un groupe aromatique, alors le segment virtuel va conjuguer avec des segments réels du benzène

pour former ce que nous appelons un *mésochrome* (=conjugaison de segments).

Dans l'autre cas, le segment virtuel doit se transposer pour donner lieu à une résonance stable, c'est-à-dire former une double liaison avec un doublet libre de l'oxygène

avec les formes

(3) C. Dufraisse, *La Mésomérie* (Réunion d'études, Président L. de Broglie), Paris, 1947, p. 10; *voir* (1) *loc. cit.*, p. 188.

Ce dernier composé du type oxonium cède le proton pour donner finalement une cétone.

La transposition de ces amino-alcools est tout à fait analogue à la transposition pinacolique, pour laquelle on admet ([4]) aussi un ion carbonium intermédiaire.

De même, la désamination des α-amino-alcools où $R_1 = R_2 = R_3 =$ phényle conduit à une transposition (Kenzie) ([5]). Dans ce cas, la stabilité de l'ion (B) est aussi la plus grande, parce qu'alors le segment virtuel forme un mésochrome plus long avec le groupe phényle et avec le segment réel de l'oxygène.

A première approximation on peut dire que l'ion carbonium sera plus stable si son périchrome ([6]) fait partie d'un mésochrome plus long.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence d'un substituant méthylé en diverses positions sur la bromuration et les propriétés des dérivés bromés de l'amino-2 diméthyl-4.5 thiazol.* Note de Mlle **Yvonne Garreau**, présentée par M. Marcel Delépine.

En accord avec une formule de constitution établie précédemment, le méthyl-amino-2 diméthyl-4.5 thiazol et l'amino-2 triméthyl-3.4.5 thiazol, qui peuvent prendre la forme imino-2 thiazoline, donnent un produit de substitution bromé en (5), tandis que le diméthylamino-2 diméthyl-4.5 thiazol ne fournit qu'un produit d'addition. La méthylation en (3) diminue la mobilité de l'halogène.

J'ai montré ([1]) que l'amino-2 diméthyl-4.5 thiazol (I) donne avec le brome un produit de substitution et j'ai indiqué les raisons qui permettent de lui attribuer la constitution (II). L'atome de brome fixé en (5) est extrêmement labile.

```
       (4)          (5)
CH3—C ═══════════ C—CH3          CH3—C ─────────── C<Br
     |             |                  ‖             |  CH3
 (3) N ═         ─ S                  N             S
       (2) C—NH2                          C=NH
          (I)                             (II)

CH3—C ═══════════ C—CH3          CH3—C ═══════════ C—CH3
     |             |                  |             |
     N ═         ─ S                  N ═         ─ S
         C—NH CH3                         C—N(CH3)2
          (III)                           (IV)
```

Si la formule (II) est exacte, on doit s'attendre à la formation d'un corps

---

([4]) G. W. Wheland, *The theory of resonance*, New-York, 1947, p. 280.

([5]) *Soc.*, 125, 1924, p. 2105.

([6]) J. Jennen, *Mededel. Vlaam. chem. Ver.*, 13, 1951, p. 99-144.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 982.

de propriétés analogues quand l'atome d'azote fixé en (2) porte un groupe méthyle et à l'impossibilité d'obtenir un dérivé bromé s'il en porte deux.

L'expérience confirme ces prévisions.

Le bromhydrate de méthylamino-2 diméthyl-4.5 thiazol, $C_6H_{10}N_2S$, HBr (III) F 260-265°, obtenu à partir de la bromo-3 butanone-2 et la N-méthylthiourée, est soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool méthylique, plus soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool éthylique, (recristallisation); insoluble dans les autres solvants usuels.

Traité par le brome en milieu bromhydrique, il donne après évaporation et cristallisation dans l'alcool, le bromhydrate de méthylimino-2 diméthyl-4.5 bromo-5 thiazoline ($C_6H_9N_2SBr$, HBr).

Comme son homologue, non méthylé sur l'azote fixé en (2), en solution aqueuse, à froid, il perd son brome à l'état d'acide bromhydrique, ainsi qu'on le constate par titrage par la soude, ou par le nitrate d'argent.

Le bromhydrate de diméthylamino-2 diméthyl-4.5 thiazol $C_7H_{12}N_2S$, HBr (IV), préparé par action de la N-diméthylthiourée sur la bromo-3 butanone-2, (aiguilles), très soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique froids, le benzène, le dioxane. le tétrachlorure de carbone, est purifié par cristallisation dans le chloroforme, F 175°.

Sa solution dans l'acide bromhydrique (*d* 1,38) additionnée de brome donne des prismes orangés cristallisant dans l'alcool, un peu solubles dans le chloroforme surtout à chaud, $[C_7H_{12}N_2S + Br_2]$, HBr.

L'analyse montre que deux atomes de brome ont été fixés, mais il s'agit d'une addition, car ils sont éliminés par simple dissolution dans l'amylène ou l'acétone; par évaporation, on récupère le produit initial.

Lorsque l'on méthyle l'azote (3) dans le composé (I), on obtient le composé (V) qui peut encore prendre la forme imino-2 thiazoline, et donner un produit de substitution en (5) avec le brome (VI).

$CH_3-C=C-CH_3$ ; $CH_3-N$, $S$ ; $C-NH_2$

(V)

$CH_3-C-C\langle^{Br}_{CH_3}$ ; $CH_3-N$, $S$ ; $C=N-H$

(VI)

L'amino-2 diméthyl-4.5 thiazol et le sulfate de méthyle fournissent le méthyl sulfate d'amino-2 triméthyl-3.4.5 thiazol, (aiguilles) F 145° très soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool méthylique froid et l'alcool éthylique chaud (recristallisation),

Pour obtenir le bromhydrate, on épuise à l'éther la solution de méthylsulfate alcalinisée, puis la solution éthérée est agitée avec la quantité calculée d'acide bromhydrique (*d* 1,38). Après évaporation de la partie aqueuse, on essore les cristaux qui se séparent, F 240°, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique

surtout à chaud (recristallisation), solubles dans l'alcool éthylique, insolubles dans les autres solvants usuels. En milieu bromhydrique ce corps décolore la quantité calculée de brome, puis par évaporation donne des cristaux de bromhydrate d'imino-2 triméthyl-3.4.5 bromo-5 thiazoline, $C_6H_{10}N_2SBr$, HBr très solubles dans l'alcool méthylique, l'alcool absolu chaud, moins à froid (recristallisation); insolubles dans les autres solvants usuels.

Il était intéressant de voir quelles modifications seraient apportées, dans ce cas, aux propriétés de l'halogène.

J'ai en effet indiqué précédemment ([2]) que la méthylation sur l'azote (3) de l'amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, modifie considérablement le caractère de l'atome de brome, qui de positif et labile devient inerte. Ici, cette méthylation le rend seulement moins labile. Pour le détacher sous forme d'acide bromhydrique, il ne suffit plus comme pour (II) de mettre le composé en solution dans l'eau, il faut encore le chauffer de façon prolongée en présence de nitrate d'argent.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cétones naphtaléniques à l'aide du fluorure de bore.* I. *Préparation des acyl-2 naphtols-1*. Note de M. **Éphime Chapiro**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation de l'α-naphtol avec les acides gras, en présence de fluorure de bore, fournit, avec des rendements allant jusqu'à 95 %, les acyl-2 naphtols-1. Ont été ainsi préparés les acétyl-, propionyl-, *n*-butyryl-, *iso*-butyryl- et pivalyl-napthols. Les phénylhydrazones des quatre premières cétones ont été obtenues par la méthode habituelle.

Les cétones hydroxy- et méthoxynaphtaléniques ont connu ces dernières années un regain d'interêt en raison de leur utilisation dans la synthèse de certaines substances œstrogènes et bactériostatiques. L'obtention de ces cétones présente souvent quelques difficultés. C'est ainsi que les acyl-2 naphtols-1 ont été, jusqu'à ces derniers temps, préparés principalement par condensation de l'α-naphtol sur des acides gras en présence de chlorure de zinc, avec des rendements inférieurs à 40 % ([1]). Étant donné que la synthèse des acylphénols avait déjà fait ressortir la supériorité du fluorure de bore en tant qu'agent de condensation, il m'a paru intéressant d'appliquer cette technique à l'α-napthol et j'ai effectivement obtenu, avec des rendements allant jusqu'à 95 % et à l'état très pur, les acyl-2 naphtols-1 (I).

J'ai réalisé ainsi la synthèse de l'acétyl-2 naphtol-1, du propionyl-2

---

([2]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1022.

([1]) O. N. Witt, *Ber. d. chem. Ges.*, 21, 1888, p. 324; A. Goldzweig, A. Kaiser, *J. f. prakt. Chem.*, 43, (2), p. 86.

naphtol-1, du *n*-butyryl-2 naphtol-1, de l'*iso*-butyryl-2 naphtol-1 et du pivalyl-2 naphtol-1. L'identité des cétones ainsi obtenues et des échantillons préparés par la méthode au chlorure de zinc a été établie.

CO—R
OH
(I)

J'ai également préparé les phénylhydrazones de ces cétones en vue d'une étude spectrale. Toutefois, la phénylhydrazone du pivalyl-2 naphtol-1 n'a pu être obtenue.

Dans un prochain mémoire, je décrirai la préparation, par le même procédé, de quelques cétones dérivées du méthoxy-1 naphtalène.

*Partie expérimentale.* — Le mode opératoire est sensiblement celui décrit par Kästner (²) pour la synthèse de l'acétylphénol. Un mélange d'α-naphtol finement pulvérisé (1 mol) et d'acide gras (2 mol) est traité par un courant de $F_3B$. Après saturation, on chauffe à 70° pendant 2 h, et l'on décompose par l'acétate de sodium. Les cétones sont purifiées, selon le cas, par des cristallisations dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole.

*Acétyl-2 naphtol-1* : $C_{12}H_{10}O_2$ (formule I où R : $CH_3$). — F 98° (alcool dilué). Rdt 92 %. *Phénylhydrazone* : $C_{18}H_{16}ON_2$. Aiguilles jaunes F 139° (alcool). Trouvé : N % 9,97; calculé 10,14.

*Propionyl-2 naphtol-1* : $C_{13}H_{12}O_2$ (R : $C_2H_5$). — F 86°. Rdt 83 %. *Phénylhydrazone* : $C_{19}H_{18}ON_2$, F 127°.

*n-butyryl-2 naphtol-1* : $C_{14}H_{14}O_2$ (R : $CH_2CH_2CH_3$). — Cristaux jaune pâle F 84-5° (mélange éther-éther de pétrole). Rdt 87 %. Goldzweig et Kaiser décrivent des aiguilles grises F 78°. Il s'agit très probablement d'un échantillon impur. *Phénylhydrazone* : $C_{20}H_{20}ON_2$. Poudre cristalline jaune paille F 160° (alcool). Trouvé N % 9,08; calculé 9,21.

*Iso-butyryl-2 naphtol-1* : $C_{14}H_{14}C_2$ (R : $CH=(CH_3)^2$ F 87°. (Goldzweig et Kaiser indiquent F 79°). Rdt 95 %. *Phénylhydrazone* : $C_{20}H_{20}ON_2$. Cristaux jaunes F 127° (alcool). Trouvé N % 9,02; calculé 9,21.

*Pivalyl-2 naphtol-1* : $C_{15}H_{16}O_2$ [R : $C\equiv(CH_3)^3$]. Gros cristaux jaune vert fluorescents. F 68° (éther de pétrole). Rdt 72 %. Trouvé C % 79,07; H % 6,93; calculé 78,94 et 7,02

(²) *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, 3, Aufl., Weinheim, 1949, p. 441.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des aldéhydes sur les* N.*aroyl α-phényl α-amino-acétonitriles*. Note de MM. **Jean Lichtenberger** et **Jean-Pierre Fleury**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'action d'un certain nombre d'aldéhydes aromatiques sur divers N.aroyl α-phényl α-amino-acétonitriles conduit régulièrement aux bases de Schiff des amino-5 diaryl-2.4 oxazoles.

Nous avons incidemment été amenés à étudier l'action du benzaldéhyde sur le N.benzoyl α-phényl α-aminoacétonitrile (nitrile phényl-hippurique) (III). En chauffant ce nitrile à 130° avec le benzaldéhyde, en présence de chlorure de zinc, ou en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique ou chloroformique de ces réactifs, nous obtenons un dérivé de formule $C_{22}H_{16}ON_2$ et de P. M. 333 (P. M. calculé : 324) correspondant à $[C_6H_5-CH(CN)-NH-CO-C_6H_5+C_6H_5-CHO]-H_2O$; cristaux jaune vif, stables et insolubles vis-à-vis de l'eau et des alcalis concentrés et chauds. Le produit s'hydrolyse par chauffage prolongé dans l'acide sulfurique 6N en libérant 1 mol de benzaldéhyde, 1 mol d'ammoniac et 1 mol d'acide phényl-hippurique. Les chlorures d'acétyle et de benzoyle sont sans action sur lui, ainsi que l'hydrogène en présence de nickel Raney à froid, ou le permanganate.

Étant donné, d'une part les connaissances actuelles dans le domaine des Az-lactones (I) et, d'autre part les travaux de Jones, Ramage et I. C. I. [1] et de Cornforth et Tuang [2], la seule structure admissible pour notre dérivé est celle d'un benzalamino-5 diphényl-2.4 oxazole (II).

R—CH———C=O | N, O, C — R′ (I)

$C_6H_5$—C═══C—N=CH—$C_6H_5$ | N, O, C — $C_6H_5$ (II)

Un produit d'hydrolyse primaire pourrait être l'amino-5 diphényl-2.4 oxazole (IV *a* ou *b*), pouvant être obtenu par isomérisation du nitrile phényl-hippurique (III), laquelle peut aussi conduire à une dihydro-céto-5 glyoxa-

(1) *B. P.*, 596-537; C. A., 1948, 7342*c* : passage du phénylacétyl-amino cyanacétate d'éthyle à l'amino-5 benzyl-2 carbéthoxy-4 oxazole.

(2) *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1969 : passage d'un sel de potassium de l'α-(éthoxy-hexylidène-amino) β-hydroxy-acrylonitrile à la dinitro-2.4, phényl-hydrazone de l'amino-5 amyl-2 formyl-4 oxazole.

line (V); mais la forme glyoxaline paraît exclue, n'étant pas susceptible de donner une base de Schiff.

$C_6H_5-CH-CN$ / NH / CO / $C_6H_5$ (III) → $C_6H_5-CH-C=NH$ (N, O, C, $C_6H_5$) (IV *a*) ⇄ $C_6H_5-C=C-NH_2$ (N, O, C, $C_6H_5$) (IV *b*)

→ $C_6H_5-CH-C=O$ (N, NH, C, $C_6H_5$) (V)

Dans l'hydrolyse partielle du produit (II), nous n'avons en fait pas pu obtenir l'amino-oxazole (IV); mais en traitant, dans le chloroforme, le nitrile phényl-hippurique par l'acide chlorhydrique, il précipite une substance jaune clair ayant les caractéristiques d'un chlorhydrate de (IV) (% calculé : N 10,3; Cl 13,05; % trouvé : N 10,27; Cl 13,3). Ce dernier s'hydrolyse trop facilement en amide et en acide phényl-hippurique pour permettre l'isolement de la base correspondante. Toutefois, mis en présence de benzaldéhyde, il redonne, à température ordinaire, le produit jaune (II).

Nous avons étendu notre réaction aux aldéhydes aromatiques et aux nitriles α-acylaminés analogues, et obtenu une série de produits bien cristallisés et fortement colorés, ayant apparemment tous la même structure (bases de Schiff d'amino-5 diaryl-2.4 oxazoles).

| | Trouvé. | | | | Calculé. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxazole. | C. | H. | O. | N. | C. | H. | O. | N. | Coloration. | F (°C). |
| Benzalamino-5 diphényl-2.4... | 80,78 | 4,92 | 5,5 | 8,72 | 81,5 | 4,94 | 4,94 | 8,64 | Jaune | 158,5 |
| *p*-Nitro-benzalamino-5 diphényl-2.4............... | 71,02 | 4,06 | 13,7 | 11,44 | 71,5 | 4,06 | 13 | 11,38 | Rouge | 237,5 |
| *m*-Nitro-benzalamino-5 diphényl-2.4............... | – | – | – | 11,29 | | – | – | 11,38 | Orange | 195,5 |
| *o*-Nitro-benzalamino-5 diphényl-2.4............... | 71,04 | 4,07 | 13,5 | 11,4 | 71,5 | 4,06 | 13 | 11,38 | » | 168,5 |
| *p*-Diméthylamino-benzalamino-5 diphényl-2.4............... | – | – | – | 11,27 | | | – | 11,44 | » | 202-203 |
| Benzalamino-5 *p*-nitrophényl-2 phényl-4 .................... | – | – | – | 11,4 | – | – | – | 11,38 | » | 211-212 |

Vu l'intérêt actuel de l'action des dérivés carbonylés sur les amino-nitriles et de la parution récente des travaux de Davis et Levy ([3]) traitant de l'action de tels dérivés sur les α-amino-nitriles non acylés à l'azote, conduisant à des imino-5 oxazolidines et à des tétrahydro-céto-4 glyoxalines, nous avons tenu à publier dès à présent ces résultats, tout en poursuivant notre travail dans le sens indiqué.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Influence de la vitesse d'évaporation de solutions aqueuses d'halogénures alcalins sur le faciès des cristaux précipités.* Note de M. **Raymond Kern**, présentée par M. Charles Mauguin.

Lorsqu'on laisse cristalliser les halogénures alcalins du type NaCl à partir de la solution aqueuse pure, il apparaît les formes (100) du système cubique. Ce fait est toujours mentionné dans les publications. Les autres formes de l'holoédrie cubique ne sont pas signalées dans ces conditions de cristallisation ([1]).

En présence d'impuretés de différents types, sels métalliques, acides, corps organiques, colorants, l'octaèdre apparaît plus ou moins facilement. Très rarement et d'une façon non reproductible, on cite l'apparition d'une facette des autres formes de l'holoédrie cubique.

Nous avons constaté que, lors de la cristallisation des halogénures alcalins en solutions aqueuses pures, le faciès des cristaux précipités dépendait des conditions opératoires. Suivant les vitesses d'évaporation de la solution, nous avons obtenu la plupart des formes holoèdres connues.

Les sels étudiés étaient les suivants : LiF ([2]), NaF, NaCl, KCl, KBr, KI. Nous les avons fait recristalliser deux fois afin de les purifier. Nous avons déposé une goutte de la solution presque saturée sur une lampe porte-objet en verre. Des essais sur lame de platine ont été également faits. L'évaporation de cette goutte de solution a été réalisée de deux manières :

*a.* A température de la salle, 25° C environ, soit à l'air libre, soit dans une enceinte fermée, soit en présence de desséchants plus ou moins énergiques.

*b.* En chauffant la lame porte-objet de façon que la tension de vapeur de la solution déposée détermine une certaine vitesse d'évaporation.

La deuxième façon d'opérer est la plus simple au point de vue pratique, la première plus variée mais faisant intervenir moins de paramètres puisqu'elle se fait à température constante.

---

([3]) *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3479.

([1]) P. Groth, *Chem. Kristal.*, Leipzig, 1906; Buckley, *Crystal Growth*, London, 1950.

([2]) La solubilité de LiF quoique faible (2,7 g dans 1 l d'eau à 18°) est suffisante pour ce genre d'expérience.

Les formes cristallines ont été observées et photographiées au microscope. La variation de la mise au point ainsi que celle de l'éclairage permet de reconnaître assez facilement les formes cristallines même de petits cristaux.

A des vitesses d'évaporation lentes les six halogénures alcalins étudiés présentaient tous le faciès (100). Nous entendons par vitesse d'évaporation lente l'évaporation à sec en un laps de temps supérieur à plusieurs heures.

En augmentant la vitesse d'évaporation, nous avons vu apparaître des formes autres que celles du cube. Nous appellerons « vitesse critique d'évaporation » pour un halogénure alcalin donné, la vitesse d'évaporation minima correspondant à l'apparition de ces formes. Ainsi nous avons observé pour les six halogénures alcalins étudiés l'apparition de faces d'octaèdres à partir de vitesses critiques d'évaporation allant pour une goutte de 1 mn pour KI jusqu'à 30 mn environ pour LiF. Les vitesses critiques d'évaporation faisant apparaître l'octaèdre, vont en croissant de LiF à KI dans la série LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, KI. Les formes dominantes sont : le cube pour NaCl, KCl, KBr, KI et l'octaèdre pour LiF et NaF.

Dans le cas de NaF, nous avons pu observer les autres formes de l'holoédrie en opérant à des vitesses d'évaporation intermédiaires entre celles qui fournissent uniquement le cube et celles qui fournissent l'octaèdre. Nous avons obtenu les formes (*ppr*), (*pqq*), (*0qr*) en association soit avec (111), soit avec (100). Les formes isolées n'ont pas été observées. Deux échantillons très bien formés se présentaient comme il suit :

1° axe ternaire perpendiculaire à la lame, (110) dominant (3 faces), (111) (4 faces), (*pqq*) (3 faces). Dimension du cristal : 0,015 cm, faces correspondantes également développées.

2° axe quaternaire perpendiculaire à la lame, (111) dominant (4 faces), (*0qr*) (4 faces), (*ppr*) (4 faces), dimension du cristal : 0,02 cm, faces correspondantes également développées.

Toutes ces expériences sont facilement reproductibles si l'on se place dans les conditions d'évaporation convenables. Elles confirment le fait que l'on peut obtenir à partir de solutions pures d'halogénures alcalins non seulement le cube mais aussi les autres formes holoèdres et qu'il existe une relation intime entre le faciès et la vitesse d'évaporation.

## CRISTALLOGRAPHIE. — *La croissance hélicoïdale de cristaux de biotite.* Note de M. SÉVERIN AMELINCKX, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans des Notes précédentes [1], [2] l'attention a été, entre autres, attirée sur le fait que les différentes modifications des minéraux micacés sont

(1) W. DEKEYSER et S. AMELINCKX, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1297.

(2) W. DEKEYSER et S. AMELINCKX, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 446.

en réalité des polytypes, dont l'existence est due au développement de ces cristaux suivant le mécanisme de croissance proposé par F. C. Frank [3].

Ces conclusions découlaient d'observations interférométriques qui avaient révélé le caractère hélicoïdal de faces de clivage de ces minéraux [4], ce qui constitue une preuve indirecte de la croissance suivant le mécanisme précité. En effet, dans ce cas, le cristal n'est plus formé par un ensemble de plans parallèles mais par un certain nombre de surfaces hélicoïdales. Toutefois, la preuve la plus directe de ce mode de formation est fournie par l'existence de spirales de croissance sur certaines faces, en général les plus compactes. Jusqu'à présent celles-ci ont été observées sur un nombre limité de cristaux auxquels se sont ajoutés très récemment l'or [5] et l'apatite [6].

Des observations faites au microscope métallographique ordinaire des faces (001) de cristaux de méroxène nous ont permis de mettre également en évidence l'existence de ces spirales. L'échantillon examiné, mis à notre disposition par M^lle^ Caillère, porte le n° 106 273 du Muséum d'Histoire Naturelle et provient du Monte Somma (Vésuve). Le procédé opératoire consiste à déposer par évaporation thermique dans le vide poussé une mince couche d'argent sur la face à examiner, technique par laquelle on est parvenu à observer des différences de niveau jusque 7 Å [7].

Le cliché ci-joint montre la partie centrale de la figure de croissance observée. Le degré de polygonisation [8] des spirales est pratiquement égal à l'unité. Les angles entre deux branches successives de la spirale sont toutefois arrondis, ce qui permet une mesure directe du rayon du germe critique à deux dimensions. En effet, ce rayon est égal au rayon de courbure du sommet de l'angle. (Nous avons trouvé $R = 35$ à $37\ \mu$.)

On voit qu'il y a deux groupes de dislocations de même signe; le groupe dominant (celui qui détermine la vitesse de croissance normale) est celui du centre; il a une activité double. Chaque spirale est de plus constituée par des fronts de croissance multiples. Après six tours les fronts de croissance émis par le groupe dominant passent une seconde dislocation de même signe. Sous l'effet de cette perturbation, les fronts de croissance multiples sont décomposés en couches simples. A l'aide d'interférométrie

---

[3] *Farad. Soc. Disc.*, n° 5, 1949, p. 48.

[4] S. Amelinckx, *Nature* (sous presse).

[5] S. Amelinckx, C. Grosjean et W. Dekeyser, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 113; S. Amelinckx, *Phil. Mag.* (sous presse).

[6] S. Amelinckx, *Nature* (sous presse).

[7] S. Amelinckx, *Nature*, 168, 1951, p. 431.

[8] S. Amelinckx, *J. Chim.*, 48, 1951, p. 475.

à réflections multiples, nous avons déduit que ces couches simples ont une épaisseur de 10 Å.

Un fait remarquable visible sur le cliché est le caractère « entrelacé » des spirales. Par ceci, nous entendons l'aspect particulier causé par la présence de fronts de croissance ayant une épaisseur inférieure à celle du



front de croissance principal. Les fronts de croissance principaux sont de ce fait reliés par des fronts de croissance à épaisseur réduite, comme on le voit aux « coins » de la spirale polygonisée. Le phénomène est tout à fait analogue à celui observé pour le carbure de silicium du type 6 H. L'origine de ce phénomène est, comme dans le cas du carbure de silicium, une différence de symétrie de couches successives.

Il existe donc un rapport direct entre la succession des couches dans la structure d'un polytype et l'aspect des spirales. Cette relation sera mise en évidence en plus de détails dans un travail ultérieur.

Les observations communiquées ici justifient les déductions faites dans les communications citées (1), (2) tout en prouvant d'une façon incontestable que les minéraux micacés doivent l'ordre dans la succession des couches au mécanisme de Frank.

GÉOLOGIE. — *Sur le métamorphisme régional du Paléozoïque en Armorique méridionale et d'une manière générale dans la chaîne hercynienne d'Europe occidentale.* Note de M. **André Demay**, transmise par M. Emmanuel de Margerie.

J'ai indiqué, en 1948, qu'au Sud de l'Armorique sédimentaire classique, la partie Sud de l'Armorique méridionale présente, bien qu'essentiellement hercynienne, un style tectonique différent et qu'en même temps le Paléozoïque devient métamorphique [1].

A l'extrémité orientale, dans la région vendéenne, au-dessous du Silurien fossilifère découvert par M. G. Mathieu, j'ai constaté que le *Cambrien passe à des schistes et grès épimétamorphiques, puis à des micaschistes francs.* Au Sud de l'anticlinal des Essarts, le Cambrien, qui comprend des phtanites, des cipolins (G. Mathieu) et des poudingues analogues à ceux de Gourin (M. Ters), a été transformé en micaschistes. Plus à l'Ouest, jusqu'à la presqu'île de Rhuis, *les micaschistes, parfois avec intercalation de phtanites et de cipolins (Grande-Brière), sont probablement cambriens.* Dans les Mauges, le poudingue de Saint-Hilaire-des-Bois, au Sud de Vihiers, équivalent, pour M. G. Mathieu, en 1943, à celui de Sigournais, donc acadien ou postdamien, contient de la séricite et de la biotite de métamorphisme (*pl.* 243) et semble appartenir à la série des schistes séériciteux et micaschistes. Le passage de cette série au grès armoricain m'a paru probable près de Saint-Florent-le-Vieil.

Au Nord des zones précédentes, mes observations (*loc. cit.*, 1951 et 1952) entraînent des conclusions plus précises. Entre Teillé, Nort, Blain, Saint-Gildas-des-Bois, Saint-Dolay, Béganne, Fégréac, *le métamorphisme régional touche certainement le grès armoricain, les schistes d'Angers et le Gothlandien, avec formation de schistes et grès à séricite, souvent avec biotite microscopique, et de micaschistes francs, eux-mêmes associés à des paragneiss et à des gneiss amphiboliques au Sud de Blain et de Drefféac.*

*Sur le flanc Nord de l'anticlinal de Lanvaux, le métamorphisme touche à l'Est le Postdamien (poudingue du Dreneux et grès de Bains* pro parte) *et à l'Ouest le grès armoricain, les schistes d'Angers et, très probablement, à l'Ouest de Baud, le Gothlandien* (*loc. cit.*, 1951). Par continuité, nous devons maintenant considérer *comme cambro-siluriens les micaschistes, paragneiss et le substrat des migmatites de l'Armorique méridionale jusqu'à la baie d'Audierne et aux pointes du Raz et du Van.* Dans cette région, M. Giot a admis, en 1945 et 1948, que le Cristallophyllien était en partie d'âge paléozoïque et compre-

---

[1] A. Demay, *C. R. Congr. géol. int. Londres*, 1948 (en impression); *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1636; **234**, 1952, p. 448.

nait même du Dévonien. D'après mes recherches, les quartzites du bord Sud du synclinal de Briec prolongent, non pas les grès dévoniens, mais seulement le grès armoricain. J'ai pu suivre ces quartzites pas à pas, à l'Ouest de la voie ferrée Quimper-Châteaulin, jusqu'au Nord-Nord-Ouest de Quimper, où, avec un faciès de quartzite à muscovite, ils sont intercalés dans des micaschistes francs. En accord avec M. Giot, je considère que les lambeaux de quartzites du Juch et de Poul-David, au Sud de Douarnenez, associés aux micaschistes, en sont le prolongement. *La présence du Silurien dans le Cristallophyllien est ainsi démontrée à la pointe Ouest de la Bretagne méridionale, tout comme à l'Est, entre Baud, le Sud de Redon et Nort. Par contre, à mon sens, rien ne prouve actuellement la présence du Dévonien.*

*En Armorique méridionale, le métamorphisme régional du Paléozoïque,* essentiellement postérieur au Gothlandien et qui n'a pu se produire que sous une charge dévonienne ou dinantienne, *prend en écharpe les zones structurales.* Le Cambrien est presque partout légèrement métamorphique. Le passage aux micaschistes francs apparaît au Sud d'une ligne qui va de Douarnenez au Faouët, à Locminé, suit l'axe de l'anticlinal de Lanvaux, puis passe au Sud de Saint-Gildas, à Blain, Ancenis, Chalonnes et Thouarcé. Le métamorphisme du Silurien apparaît au Sud de la ligne Douarnenez, Baud, Malestroit, Fégréac au Sud de Redon, Sud de Nozay, Teillé, à la lisière Nord du noyau synclinal d'Ancenis. Le passage à des micaschistes francs a lieu, au moins jusqu'à Nort, au Sud de la même ligne que pour le Cambrien. Mais on retrouve, plus au Sud, une zone silurienne épargnée dans le synclinorium de Chantonnay.

L'existence de galets ou microgalets de schistes sériciteux prouve, en quelques points, *un métamorphisme antérieur à l'Acadien, mais qui a été largement débordé par le métamorphisme hercynien.*

En Armorique septentrionale, le Cambrien, à l'exception du Géorgien, parfois légèrement métamorphique, est intact, ainsi que tous les termes supérieurs. Le Léon, où MM. P. Pruvost, G. Waterlot et P. Comte ont mis en évidence, en 1943, le métamorphisme du Dévonien, est une exception remarquable, peut-être directement liée à des phénomènes magmatiques.

*La zone paléozoïque métamorphique de l'Armorique méridionale se prolonge dans la zone paléozoïque métamorphique du Massif Central,* qui, comme je l'ai montré dès 1932, dessine *un grand arc, convexe vers le Sud, au Sud de la zone précambrienne du Nord du Massif,* et comprend, presque certainement, du Silurien dans le Bas-Limousin, comparé déjà à l'Armorique par M. G. Mathieu, et du Cambro-Silurien au Sud du Rouergue et dans les Cévennes méridionales. En 1934, j'avais noté le métamorphisme régional de l'Ordovicien dans les Pyrénées, métamorphisme observé par la suite jusque dans le Dévonien (P. Hupé, 1947). La découverte du Silurien métamorphique

des Maures par H. Schoeller a renforcé mon interprétation. Dans le Forez et le Lyonnais, j'ai montré, en 1948, que la présence de Dévonien métamorphique est probable. Enfin, j'avais signalé aussi en 1934 que la zone moravique, avec son Dévonien métamorphique, occupe une position analogue dans la partie Est de la chaîne hercynienne d'Europe.

*Ces faits sont aussi importants pour la chaîne hercynienne que l'existence du Cambro-Silurien métamorphique dans la chaîne calédonienne de Scandinavie et celle du Mésozoïque et Cénozoïque métamorphiques dans la chaîne alpine.*

MÉTALLOGÉNIE. — *Découverte de l'uranium dans les niveaux phosphatés du Maroc.* Note (*) de MM. **André Lenoble, Henri Salvan** et **Valéry Ziegler**, présentée par M. Paul Fallot.

Une série de mesures de la densité des rayonnements $\beta$ et $\gamma$ dans les bassins phosphatiers du Maroc a permis de déceler la liaison constante d'une forte radioactivité avec les niveaux phosphatés.

L'intensité des rayonnements est d'autant plus grande que la couche phosphatée est plus ancienne.

En 1934, M. C. Arambourg découvrait un minéral jaune verdâtre, sous forme d'imprégnation ou de remplissage de fissures dans les bancs calcaires ou siliceux des formations phosphatées des régions d'El Borouj et de Louis Gentil. Ce minéral étudié par M. J. Orcel, appartient au type tiuyamunite ou ferghanite [1].

En 1950, l'un de nous (V. Z.), en compagnie de M. P. Bourrieau, observait que les niveaux phosphatés éocènes des régions de Medinet et d'Amismiz dans l'Atlas de Marrakech, présentaient une radioactivité légèrement supérieure à celle des formations marno-calcaires encaissantes.

En octobre 1951, nous mettions en évidence une très forte anomalie de la densité des rayonnements $\beta$ et $\gamma$ sur les couches phosphatées maestrichtiennes des régions de Chichaoua et d'Imi n'Tanout.

Des observations analogues ont été faites à Louis Gentil, dans les phosphates montiens, et à El Borouj, dans les phosphates maestrichtiens, thanétiens et yprésiens.

Il en résulte que la radioactivité semble se cantonner *exclusivement dans les niveaux phosphatés*. Par ailleurs, nous avons constaté qu'elle est d'autant plus forte que les couches sont plus anciennes.

Enfin, à Khouribga, dans les phosphates maestrichtiens, thanétiens et yprésiens, les premières observations effectuées en compagnie de M. P. Bour-

---

(*) Séance du 18 février 1952.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1635.

rieau, ont montré que, dans cette région, la radioactivité croît du toit au mur des couches phosphatées. Elle varie aussi latéralement, mais sa variation est assez faible.

Des analyses effectuées aux laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique ont démontré que la radioactivité des phosphates est due à l'uranium.

Une série d'échantillons prélevés dans les régions précédentes a été étudiée au laboratoire par M[lle] A. Suter, au moyen d'un compteur intégrateur. Les valeurs obtenues pour les teneurs en uranium confirment les observations faites sur le terrain.

Les faits signalés plus haut permettent de penser que l'uranium des vanadates, signalés par MM. C. Arambourg et J. Orcel, provient du lessivage des niveaux phosphatés.

GÉOPHYSIQUE. — *Compensation isostatique de masses légères situées au-dessous du géoïde. Application à l'interprétation des anomalies isostatiques du Bassin parisien.* Note (*) de M[lle] **Suzanne Coron**, présentée par M. Pierre Lejay.

Les géodésiens calculent généralement les anomalies isostatiques de la pesanteur en corrigeant les valeurs observées, de l'action des masses superficielles situées au-dessus du géoïde (densité $d = 2,67$) et de leur compensation isostatique. Pour permettre une interprétation géologique générale correcte, il conviendrait, de plus, de tenir compte, le cas échéant, des irrégularités de densité non seulement des masses topographiques, mais aussi des terrains situés à des niveaux inférieurs et de leur compensation.

Cette « correction géologique » comprendra en particulier l'action superficielle déficitaire des sédiments légers de densité $d'$ et l'action antagoniste plus lointaine, mais plus capricieuse, de la couche de compensation correspondante d'épaisseur $t'$, à une profondeur voisine de T, dans l'hypothèse d'Airy [si D est la densité du magma, $t' = [d'(h+p) - d]/(D-d)$].

Quelques cas simples calculés à l'aide des Tables de Cassinis révèlent l'importance non pas tant de la masse totale des sédiments que de sa répartition et de ses dimensions relatives.

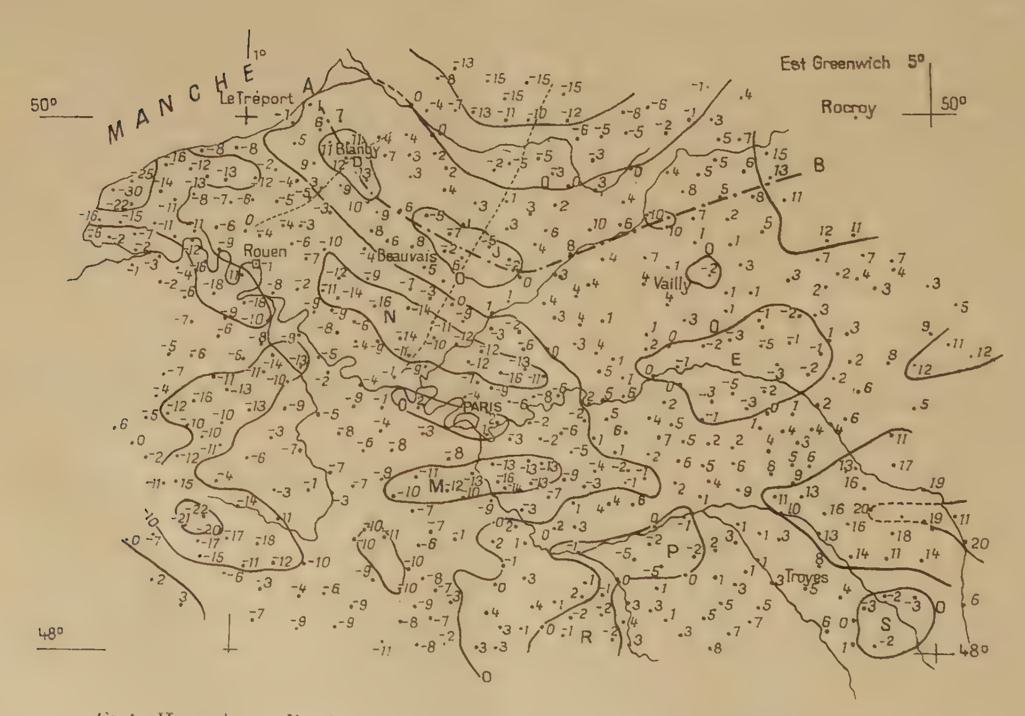
*Action d'une couche compensée, cylindrique, homogène, de densité $d'$, d'épaisseur $p$, de rayon $r$, sur un point de son axe.*

| $r$ (km) | 12. | 19. | 29. | 59. | 166. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pour T = 20 km | −34 | −28 | −22 | −13 | −5 | $p(d-d')$ mgal |
| » T = 60 km | −38 | −37 | −36 | −29 | −15 | $p(d-d')$ |

(*) Séance du 11 février 1952.




Carte I. — Anomalies isostatiques selon Airy. T 40 km.




Carte II. — Anomalies isostatiques corrigées de l'influence générale des sédiments.

L'action des fosses sédimentaires de très faible rayon ne s'exprime pas linéairement en fonction de $p$.

*Action de sédiments de densité 2,3 disposés dans une cuvette régulière compensée, de profondeur p au centre, de rayon R, à diverses distances l du centre.*

| | Si $p = 2$ km, | | R = 200 km. | | Si $p = 1$ km, | | R = 50 km. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $l$ (km) .......... | 0. | 120. | 200. | 240. | 0 | 30. | 50. | 70. |
| Pour T = 20 km. | − 7 | −3 | +3 | +0,5 mgal | − 9 | −5 | +1 | +0,5 mgal |
| » T = 60 km. | −16 | −7 | +3 | −1 | −13 | −8 | +0,5 | +0,5 |

Dans le premier cas, les anomalies négatives, évidemment limitées au contour de la fosse, sont entourées par une ceinture d'anomalies positives dont le maximum est variable suivant $p$ et $r$; dans le deuxième cas, la ceinture positive sera à l'intérieur du cercle de rayon R et les anomalies au centre seront beaucoup plus faibles que dans le premier cas (pour la même valeur de $p$ sur cet axe de symétrie).

Il sera également intéressant de noter que les corrections dues à une bande indéfinie enfouie par exemple à environ 1,5 km de profondeur, d'une largeur $l$ (voisine de 20 km), remplie de sédiments légers ($d' = 2.3$), sont pratiquement limitées à $l$ et égales, quelles que soient les variations de $l$, à 6 mgl pour 500 m de puissance. L'action de la compensation, peu importante, même au centre de la bande, est de l'ordre de 1 mgl à quelque 20 km de cette couche.

Nous appliquerons ces remarques aux anomalies isostatiques du centre du Bassin Parisien, que nous avons tout d'abord calculées par la méthode classique, à partir du Catalogue des bases gravimétriques de France (carte I). Les corrections correspondant à l'action totale de sédiments de densité 2.3 disposés dans une sorte de cuvette au contour plus ou moins régulier déduit des données géologiques, nous conduisent à la répartition des anomalies de la carte II dont nous ferons ultérieurement l'analyse.

**PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'hétérosis du Maïs hybride.* Note de MM. JULES CARLES, LOUIS SOUBIÈS, ROGER GADET et PIERRE MAURY, présentée par M. Raoul Combes.**

L'hétérosis exalte la vigueur végétative en équilibrant les parties de la plante aux dépens de l'équilibre protidique.

L'un des hybrides américains les plus répandus dans nos champs de Maïs est le *Wisconsin* 416 qui provient d'une double hybridation (M 13 × W 9) × (374 × 153). Nous avons cultivé côte à côte, sur bonne terre, avec une densité normale de 31 250 pieds à l'hectare, les quatre lignées pures, les deux hybrides, le double hybride et la variété indigène

la plus commune, la « Millette du Lauraguais » qui sert de terme de référence plutôt que de témoin, car elle n'appartient pas au type américain « Dent de cheval ».

Évaluée en matière sèche, la récolte (moyenne de plus de 50 pieds) nous permet de comparer en détail ces huit types de Maïs dans la proportion de leurs différentes parties par rapport à l'ensemble de la plante.

| | M13. | W9. | 374. | 153. | 13×9. | 374×153. | 416. | Millette. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Poids total en grammes .. | 186 | 176 | 213 | 169 | 296,5 | 284,5 | 338 | 330 |
| Poids des grains ......... | 68,5 | 86 | 112 | 90 | 153,5 | 144 | 172,5 | 140 |
| Proportion % d'ensemble : | | | | | | | | |
| des racines ........... | 15,6 | 11,8 | 7 | 10,7 | 8,7 | 8,1 | 9,3 | 7,6 |
| des tiges .............. | 13,3 | 14,7 | 9,7 | 8,9 | 13,1 | 11,9 | 14,3 | 16,6 |
| des feuilles ........... | 8 | 6,1 | 7,5 | 8,6 | 6,8 | 5,6 | 7,8 | 14 |
| des épis (ensemble).... | 63 | 67,5 | 75,8 | 71,7 | 71,3 | 74,4 | 68,6 | 61,8 |
| Rafle .................... | 12,9 | 8,9 | 11,6 | 11,2 | 9,8 | 12,2 | 11,4 | 7,8 |
| Grains .................. | 37 | 49 | 52,5 | 53 | 51,6 | 50,6 | 51 | 42,5 |

Les lignées pures, en « spécialisant » la plante, la déséquilibrent et diminuent sa vigueur. Proportionnellement à l'ensemble de la plante, la première lignée possède la plus forte racine, la plus grande rafle et le moins de grains; la deuxième, la plus forte tige et la plus faible rafle; la troisième, la plus faible racine et les plus grands épis; la quatrième enfin, la plus faible tige, le plus important feuillage et le plus de grains.

L'hybridation brasse le patrimoine héréditaire pour aboutir à un descendant plus ou moins intermédiaire, mais ici l'hétérosis intervient qui surexcite d'autant plus la vigueur végétative que les parents sont plus différents. L'hybride M 13 × W 9 parvient à un poids total de 64 % supérieur à la moyenne de ses deux parents. Le poids des racines semblait prévisible (25,7 g intermédiaire entre 29,1 g et 20,8 g) mais tout le reste a prodigieusement augmenté, surtout les parties relativement les plus faibles, les grains en particulier (98,5 % d'augmentation). Il en résulte une normalisation, un retour vers l'équilibre des parties caractéristiques de la population mendélienne qui compose la variété.

Des remarques tout à fait similaires s'imposent pour les deux autres lignées pures, chez qui cette fois la partie végétative était sacrifiée à la partie reproductrice.

Les deux hybrides sont beaucoup plus semblables que ne pouvait le faire prévoir la considération de leurs parents : l'hétérosis a tout submergé. Les gènes n'en restent pas moins très différents et c'est pourquoi le croisement de ces deux hybrides hétérosiques provoque une nouvelle hété-

rosis qui cette fois n'affectera pas l'épi devenu normal grâce à l'hétérosis précédente (51 % de l'ensemble en grains et 11 % en rafle), mais, par rapport aux deux parents, la partie végétative surtout augmente sa proportion et son poids : les racines pèsent 28 % de plus, les tiges 43 % et les feuilles 45 %. Le poids sec de la Millette est atteint, mais avec ses grains volumineux (330 mg environ au lieu de 240) le double hybride produit 23 % de grains en plus, mais 26 % de fourrage en moins.

Ces effets s'accompagnent d'assez curieuses variations du métabolisme, celui des protides d'abord.

Le double hybride et ses parents (à l'exception de M 13 trop pauvre en grains) fixent dans leur pied mûr une proportion globale de protides très homogène (7,60 à 7,85 % du poids sec), tandis que la Millette atteint 8,70 % : pour une même quantité de grains, les hybrides économisent 25 à 28 % d'azote.

| | M13. | W9. | 374. | 153. | 13×9. | 374×153. | 416. | Millette. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Protides % de sec : | | | | | | | | |
| racines | 4,93 | 4,3 | 4,5 | 4,18 | 3,95 | 5,06 | 4,13 | 4,5 |
| tiges | 6,0 | 3,5 | 4,63 | 5,06 | 3,95 | 4,63 | 4,05 | 5,5 |
| feuilles | 6,31 | 7,12 | 5,43 | 6,8 | 6,8 | 6,2 | 6,5 | 9,95 |
| rafle | 1,94 | 2,75 | 1,87 | 1,87 | 1,94 | 1,94 | 2,25 | 2,25 |
| grains | 11,3 | 11,3 | 11,4 | 10,5 | 11,2 | 11,05 | 11,5 | 12,5 |
| Protides tot. d'un pied (g). | 13,2 | 13,6 | 16,8 | 12,8 | 22,5 | 21,6 | 26,4 | 28,7 |
| » % d'ensemble | 7,05 | 7,7 | 7,85 | 7,6 | 7,6 | 7,6 | 7,8 | 8,7 |

Cette homogénéité globale recouvre une grande variété de répartition : les deux premières lignées pures par exemple, identiques dans leurs grains (11,3 % de protides) diffèrent profondément dans leur rafle (1,94 et 2,75 %) et dans leur tige (6,0 et 3,5 %). Le sursaut hétérosique de végétation provoque dans l'hybride un besoin accru d'azote dont la proportion baisse partout sauf dans les feuilles.

Le deuxième croisement, où baisse la proportion des grains principal réservoir des protides, voit augmenter l'azote partout, sauf dans la tige. Le double hybride augmente encore cette proportion, surtout dans l'épi, mais la partie végétative croît encore plus vite que sa teneur en azote : l'hétérosis détermine ici une augmentation globale d'un sixième tandis que les protides augmentent d'un quart.

Ainsi, l'hétérosis a pour conséquence une diminution des protides dans toutes les parties de la plante qui se sont accrues par rapport à l'ensemble : l'accroissement végétatif est plus rapide que l'accroissement protidique. L'azote, bien qu'il soit l'un des premiers éléments acquis par la plante et l'un des plus mobiles, ne s'ajuste pas au développement hétérosique : l'hétérosis entraîne un déséquilibre azoté. La stabilisation ultérieure et l'ajustement général s'accompagneront d'une baisse de vigueur.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'influence de la dessiccation des semences de Blé printanisé sur le développement des plantes qui en proviennent.* Note de M. **Roger David**, présentée par M. Henri Devaux.

Lorsqu'on dessèche dans le vide ou à l'air, des semences printanisées de Blé jusqu'à ce que leur teneur en eau devienne voisine de celle qu'elles possédaient avant le traitement de printanisation, on ne provoque pas leur déprintanisation, mais on retarde légèrement le développement des plantes qui en proviennent.

Au cours de nos recherches sur la printanisation des végétaux ([1]) nous avons constaté que la présence de l'eau absorbée par les semences et nécessaire pour leur traitement présente ensuite des inconvénients pour leur transport sur le lieu du semis. En effet, après leur sortie de la chambre froide, les graines très hydratées germent rapidement et souvent se couvrent de moisissures. Les jeunes plantules peuvent être ainsi détériorées.

Pour supprimer ces inconvénients, il faut dessécher les semences après le traitement. Or, divers auteurs et notamment Gregory et Purvis ([2]) ont constaté que la dessiccation à l'air provoque, suivant sa durée, une déprintanisation plus ou moins accentuée. Le phénomène de déprintanisation par la chaleur ayant d'ailleurs donné lieu à une controverse ([3]), il nous a paru nécessaire de nous assurer de l'influence qu'exerce la dessiccation des semences printanisées de Blé Vilmorin 27 sur le développement des plantes qui en proviennent.

Certains lots de semences ont été desséchés dans le vide à 15° C en présence de chlorure de calcium, d'autres à l'air à l'étuve à 25° C.

Dans le vide ([4]) les semences printanisées ([5]) (teneur en eau : 65 % de leur poids sec) se déshydratent tout d'abord rapidement (eau : 26 % au bout de 8 h; 18 % après 23 h) puis beaucoup plus lentement (17 % pour 32 h; 15 % au bout de 72 h de séjour) lorsque leur teneur en eau est devenue voisine de la teneur normale de la semence mûre non traitée.

Le pouvoir germinatif n'est réduit que pour de longues durées de dessiccation (50 à 72 h); il l'est d'autant plus que la plantule des semences printanisées s'est accrue davantage. Ainsi, lorsque la longueur du coléoptile des plantules est de 0,8 mm, une dessiccation de 65 h dans le vide ne modifie pas le pouvoir germinatif (98 %); le même traitement diminue fortement le pouvoir germinatif (40 %) lorsque la longueur du coléoptile des graines desséchées atteint 8 mm.

---

([1]) *Année biologique*, **26**, 1950, p. 413.

([2]) *Ann. of Bot.*, 2, 1938, p. 244.

([3]) Duperon, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1053.

([4]) Réalisé à l'aide d'une trompe à eau.

([5]) Pendant quatre semaines.

En outre, la germination reprend d'autant plus rapidement que la dessiccation est moins poussée et que la plantule est moins grande.

Après dessiccation dans le vide pendant 15, 30 mn, 1, 3, 5, 15, 20, 27 h, divers lots de semences printanisées pendant 4 et 5 semaines (longueur du coléoptile : 1 mm environ) ont été semés respectivement le 4 avril et le 10 avril 1951 en même temps que des lots de semences printanisées non desséchées et des lots non printanisés. La teneur moyenne en eau de ces semences était respectivement en pour-cent du poids sec : (printanisation : 4 semaines; semis du 4 avril) : 63, 62, 52, 49, 37, 27, 23, 20, 64, 15 %.

Les teneurs en eau étaient analogues pour l'expérience du 10 avril (printanisation : 5 semaines).

Le développement des plantes provenant de ces semences s'est effectué de la manière suivante. Les plantes non printanisées ne montent pas. Tous les sujets printanisés provenant de semences non desséchées montent le 19 juin, tandis que quelques plantes seulement provenant de semences desséchées montent à cette date. Ce phénomène se généralise ensuite.

L'épiaison, l'apparition des étamines et la maturation des caryopses sont retardées de quelques jours (5 à 10 jours) chez les sujets printanisés provenant de semences desséchées : ce retard est particulièrement net pour des dessiccations de 20 à 27 h. Ainsi, le 12 août, les caryopses des plantes correspondant à cette durée de traitement ont encore un contenu laiteux alors que tous les autres sont mûrs.

Après la récolte, nous avons noté la longueur du chaume, la longueur de l'épi, le nombre de graines par épi, le poids moyen d'un grain. Toutes ces caractéristiques sont analogues pour les divers sujets printanisés provenant de semences desséchées ou non. Elles ne sont que très légèrement réduites pour des durées de 20 et 27 h de dessiccation.

Pour le semis du 10 avril, les résultats obtenus ont été semblables aux précédents.

A l'étuve à 25° C, dans une première expérience, les durées de dessiccation à l'air ont été : 2, 4 et 6 semaines. La teneur moyenne en eau des semences printanisées [6] était après ce traitement : 19, 17 et 14 %. Les semis ont été effectués le 4 avril. Nous avons constaté que, comme précédemment, la dessiccation provoque un retard à la montée, à l'épiaison, à la floraison et à la maturation, mais ces retards ont été légèrement plus grands que dans le cas de la dessiccation dans le vide même pour les plus longues durées.

A la récolte, la longueur de l'épi, le nombre et le poids des grains par épi ont été aussi légèrement réduits, mais le poids moyen des grains a été sensiblement le même que précédemment.

Dans une deuxième expérience où les durées de dessiccation ont été

---

[6] Pendant quatre semaines.

de 3, 5, 7 semaines (semis : 10 avril) nous avons obtenu des résultats analogues.

*En résumé* : dans ces diverses expériences la dessiccation des semences n'a pas provoqué de phénomène important de déprintanisation puisque, seules, les plantes provenant de semences non printanisées sont restées acaules et stériles. Toutes les autres plantes issues de semences printanisées (pendant 4 ou 5 semaines), *desséchées* ou *non*, ont présenté un tallage normal et ont fructifié. Toutefois, la dessiccation dans le vide à 15° C (durée : 30 mn à 27 h) a retardé sensiblement le développement du Blé et il en a été de même de la dessiccation à l'air à 25° C pendant 2 à 7 semaines.

BOTANIQUE. — *Sur la nature de l'aiguillon dans l'aréole du* Pereskiopsis Diguetii *Br. et R.* Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Roger Heim.

L'aiguillon de *Pereskiopsis Diguetii* Br. et R., sans rapport avec le point végétatif de l'aréole, ne saurait être une feuille. C'est un premier argument contre la valeur foliaire des aiguillons chez les Cactées.

La théorie des hélices foliaires multiples a eu recours à des exemples empruntés à divers types de Cactacées. Une côte de *Cereus* matérialiserait une hélice foliaire et serait formée par la fusion des feuilles, ou au moins des segments foliaires, se suivant le long de la même hélice redressée en orthostique.

La notion de feuilles est très controversée chez les Cactacées du fait de la présence des aiguillons qui, depuis les études ontogéniques de Kauffmann [1], sont généralement interprétés comme des feuilles modifiées. Avec K. Gœbel [2], l'expérimentation a voulu apporter une démonstration de cette thèse : chez les *Pereskia*, Cactées où la feuille à limbe charnu ne peut prêter à confusion, la section de rameaux très jeunes amène le développement de feuilles « où on aurait attendu des aiguillons » et la section de rameaux âgés, dont les aréoles comportent déjà des aiguillons, est suivie du développement d'un rameau latéral, qui serait, suivant Gœbel, à l'aisselle d'un aiguillon. Les études récentes de Leinfellner [3], reprenant la méthode ontogénique, confirmeraient l'interprétation de Kauffmann et la conclusion de Gœbel. Aucune de ces recherches n'ayant une force probante décisive, il était nécessaire de revenir sur le sujet.

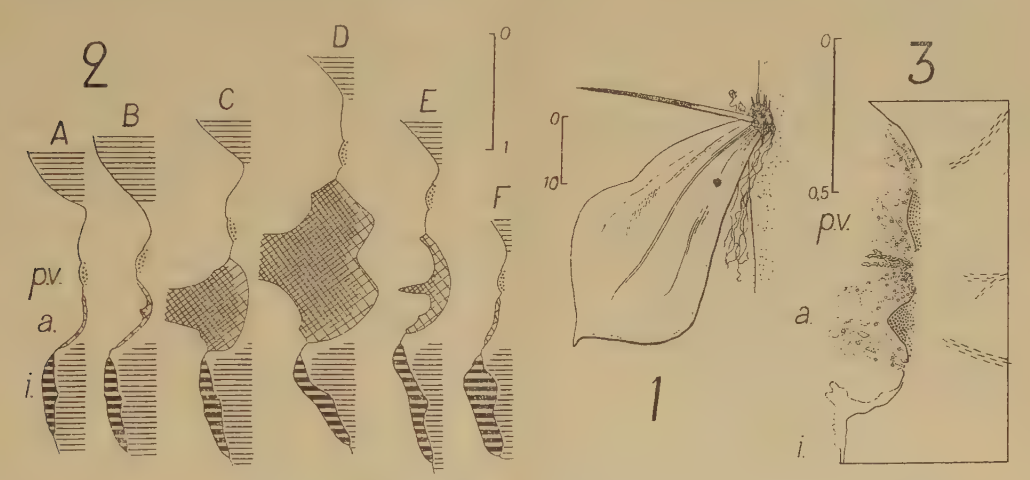
---

(1) *Bull. Soc. Imp. Natur.*, Moscou, 32, 1859, p. 585-603.

(2) *Pflanzenbiologische Schilderungen*, Marburg, 1889, p. 73.

(3) *Oesterr. Bot.*, 86, 1937, p. 1-60.

J'ai choisi d'abord un exemple appartenant au genre *Pereskiopsis*, détaché par Britton et Rose du grand genre *Pereskia* Miller. Le *Pereskiopsis Diguetii* Britton et Rose présente, à la base de chacune de ses feuilles (*fig.* 1), une aréole pileuse du centre de laquelle peut émerger un long aiguillon droit. Cet aiguillon, très généralement unique, se développe très tôt pendant la croissance du rameau portant la feuille. Les aréoles formées au début et en fin de la végétation annuelle ne comportent pas d'aiguillon visible hors du feutre de l'aréole.




1. Une feuille de *Pereskiopsis Diguetii* située au tiers supérieur de la pousse annuelle : limbe, aréole emplie d'un feutre de poils courts d'où sortent au centre un long aiguillon, sur les bords de très longs poils et quelques glochides. — 2. Coupe longitudinale schématique de 6 aréoles échelonnées du bas de la pousse annuelle (A) jusqu'au haut de celle-ci (F), après la fin de la croissance. P. V. point végétatif de l'aréole toujours également dormant; *a*, plaque de liège au centre de laquelle s'érige, en B et E, un aiguillon, plus ou moins tôt avorté, en C et D, un aiguillon incomplètement et complètement développé. Pas d'aiguillon en A et F; *i*, liège de chute de la feuille, maintenant tombée. — 3. Coupe d'une aréole jeune, au moment du début de la croissance de l'aiguillon. En ponctué, zones méristématiques.

La comparaison de diverses aréoles échelonnées le long de la pousse annuelle (*fig.* 2) établit les faits suivants :

Toute aréole axillaire d'une feuille développée comporte à peu près suivant l'axe de la dépression aréolaire : 1° au contact immédiat de la cicatrice laissée par le pétiole foliaire, une plage de liège d'importance très variable en surface et en épaisseur, au centre de laquelle se trouve l'aiguillon, développé ou plus ou moins tôt avorté; 2° au delà de cette plage un petit massif de cellules méristématiques aplati superficiellement constituant un point végétatif.

Le point végétatif de l'aréole demeure d'abord dormant. C'est lui qui, surtout à la reprise de la végétation, peut se développer en un rameau latéral. A défaut de quoi, sur un axe âgé de deux ans, il a très sensiblement les mêmes caractères qu'au moment où il a été formé.

Si l'aiguillon était de nature foliaire, il devrait, sans doute, être la première feuille formée par ce point végétatif. Il devrait donc, lorsqu'il est très jeune encore, étant constitué par des cellules qui ne sont pas sans analogie avec celles, méristématiques, que présente le point végétatif lui-même (*fig.* 3), être en relation avec celui-ci. Or, il ne m'a jamais été donné de constater chez le *Pereskiopsis Diguetii* une continuité de cellules méristématiques entre primordium d'aiguillon et point végétatif, comme on constate toujours une continuité entre un primordium foliaire et le point végétatif qui l'a produit. Au contraire, aiguillon et point végétatif, presque également sans soubassement méristématique à ce stade, sont séparés par un tissu parenchymateux portant, à mi-distance, des poils que leurs caractères de colorabilité révèlent déjà vieillis. Cette disposition témoigne qu'il n'y a eu aucun rapport entre le point végétatif et l'aiguillon.

Ces faits permettent d'assurer que l'aiguillon de *Pereskiopsis Diguetii* n'a nullement la valeur foliaire que l'on prête généralement aux aiguillons de Cactées, en en faisant l'équivalent d'une feuille. Mais ils laissent comme possibilité que l'aiguillon, intercalé entre la feuille et son bourgeon axillaire, soit simplement une partie différenciée de la feuille à la base de laquelle il se trouve.

ALGOLOGIE. — *La structure du noyau et le cycle nucléaire chez le* Porphyra linearis *Greville*. Note de M. **Francis Magne**, présentée par M. Roger Heim.

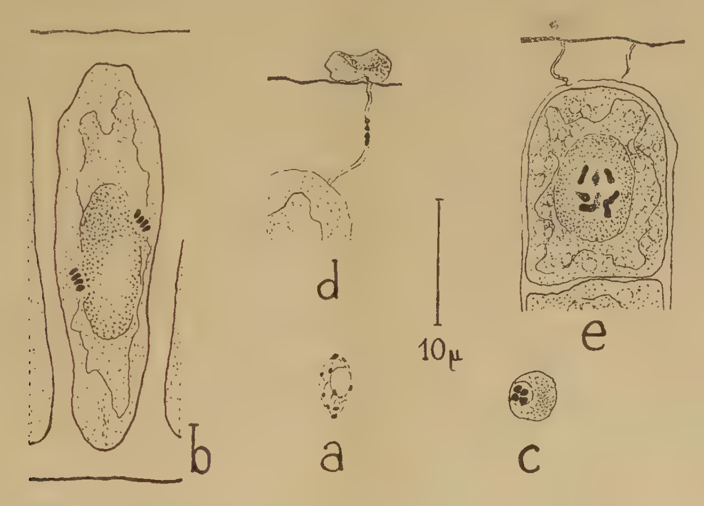
Le noyau du *Porphyra linearis* Greville est du type réticulé, et possède quatre chromosomes à l'état haploïde. Sa mitose est normale. Enfin, contrairement à l'opinion admise, la réduction chromatique ne se produit pas à la formation des carpospores.

Jusqu'à présent, l'étude du noyau des *Porphyra* a fait l'objet de deux travaux dont les conclusions sont contradictoires. Pour Ischikawa [1] le noyau est homogène, et sa division, d'un type spécial intermédiaire entre amitose et mitose vraie, montre trois chromosomes incomplètement séparés. Pour P. Dangeard [2] au contraire, le noyau, bien que petit, est normal (Ischikawa n'en aurait vu que le nucléole) et sa division est une mitose typique avec fuseau et centrosomes, au cours de laquelle on peut distinguer deux chromosomes quand il s'agit de mitose somatique. Ces deux auteurs ont pratiqué les méthodes de coloration à l'hématoxyline. Celles-ci, du fait de la petitesse et de la position particulière du noyau, situé contre le pyrénoïde et entre les branches d'un chromatophore for-

[1] *Bot. Magaz.*, Tokyo, 35, 1921, p. 206.
[2] *Le Botaniste*, 18, 1927, p. 183.

tement sidérophile, présentent des difficultés considérables. L'application de la réaction nucléale de Feulgen, que j'ai utilisée, donne au contraire des préparations très lisibles qui permettent d'apporter les précisions suivantes.

Le *noyau somatique* présente une structure réticulée à chromocentres avec gros nucléole. Il est donc d'un type normal, et il en est de même de la *mitose somatique*; celle-ci montre, en fin de prophase et en anaphase surtout, un stock de quatre chromosomes bien séparés et normaux. C'est là le nombre haploïde de chromosomes qu'on retrouve dans la spermatie mûre qui, tout comme les spermaties des Floridées, est porteuse d'un noyau en prophase au moment où elle est libérée; cette structure se retrouve même, comme on pouvait s'y attendre, pendant la fécondation.




*a*, noyau somatique en intercinèse; *b*, anaphase somatique; *c*, spermatie mûre; *d*, noyau mâle gagnant le carpogone, pendant la fécondation; *e*, fin de prophase au cours de la seconde division de l'œuf.

Le *zygote* issu de la fécondation de la cellule carpogoniale possède un noyau du même type que celui des cellules somatiques, mais où la quantité de chromatine est sensiblement le double de ce qu'elle est dans ces dernières. Après un certain temps d'inactivité, cet œuf entre en divisions, subit successivement quatre de celles-ci, ce qui conduit à l'obtention de 16 cellules qui, libérées, forment autant de carpospores. On a toujours admis, à la suite de Kylin ([3]), que la réduction chromatique s'effectuait au cours des premières de ces divisions, mais ceci sans aucune preuve décisive. En réalité, comme le prouve nettement un examen attentif des lignées carpogoniales, les caryocinèses y sont normales et non réductionnelles. La quantité de chromatine du noyau au repos d'une cellule quelconque des stades 2, 4,

---

([3]) *Arkiv. f. Bot.*, 17, n° 5, 1922.

8 ou 16 est équivalente à celle du noyau de l'œuf n'ayant subi encore aucune division; on ne rencontre pas de stades prophasiques caractéristiques d'une méiose; au cours de la première division de l'œuf, les chromosomes au nombre de 8 (stock diploïde) sont distincts sur la plaque métaphasique, et non appariés; enfin et surtout, les images de fin de prophase, au cours de la division des cellules déjà parvenues aux stades 2 ou 4, montrent toujours un ensemble de 8 chromosomes et sont donc encore, elles aussi, diploïdes.

Il faut reconnaître toutefois que ce résultat manque de généralité. Je n'ai en effet examiné qu'un seul individu récolté en décembre dernier à Roscoff, me réservant de poursuivre l'étude sur d'autres thalles et d'autres espèces. Le seul thalle étudié jusqu'à présent a pu en effet être le siège d'une apoméiose. Mais si l'on excepte cette dernière possibilité, assez peu probable, un nouveau problème se trouve posé, celui de la phase de la méiose dans le cycle de développement des *Porphyra*.

Ce cycle n'est lui-même qu'imparfaitement connu. La majorité des auteurs qui ont cultivé des carpospores ont constaté que celles-ci, contrairement aux monospores, ne donnent pas naissance à un thalle de *Porphyra*, mais à un système de filaments ramifiés. Certains considèrent ces derniers comme un simple protonéma (P. Dangeard, *loc. cit.*). Pour d'autres [Kylin, *loc. cit.*, Rees [4], K. M. Drew [5]], c'est un thalle distinct, producteur de monospores. K. M. Drew (*loc. cit.*) pense même pouvoir identifier ce dernier à un *Conchocelis*, genre produisant des monospores dont on ignore le développement. Il conviendra donc de rechercher où, dans un tel cycle, se place la réduction chromatique.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur les spores de* Marchantia polymorpha *L.* Note de M^lle^ **Jacqueline Rousseau**, transmise par M. Robert Courrier.

A la concentration de $10^{-4}$ l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique retarde la germination des spores de *Marchantia polymorpha* L. et provoque la formation sur le protonéma de massifs mûriformes le plus souvent pédicellés.

Les formations spéciales induites par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique sur les propagules de *Marchantia polymorpha* [1] nous ont incitée à étudier l'action de cette substance sur les spores de la même Hépatique.

---

([4]) *Ann. Bot.*, N. S., 4, 1940, p. 669.

([5]) *Conchocelis*-phase in the life-history of *Porphyra umbilicalis* (L. Kütz). *Nature*, 164, 1940, p. 748.

([1]) J. Rousseau, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 749.

Les cultures sont faites dans des boîtes de Pétri sur papier filtre imbibé d'une solution minérale et de 2.4-D aux concentrations de $10^{-4}$ à $10^{-7}$ et de la solution minérale seule, pour les témoins. Les boîtes de Pétri sont placées devant une fenêtre exposée au Nord à la température de 15° à 16°.

L'examen microscopique bi-hebdomadaire des cultures nous permet de suivre l'action du 2.4-D sur la germination des spores. Le 2.4-D ne modifie pas l'aspect des protonémas, mais il retarde seulement leur formation : l'inhibition ne dure que quelques jours à $10^{-7}$ et se prolonge pendant 20 jours à $10^{-4}$.

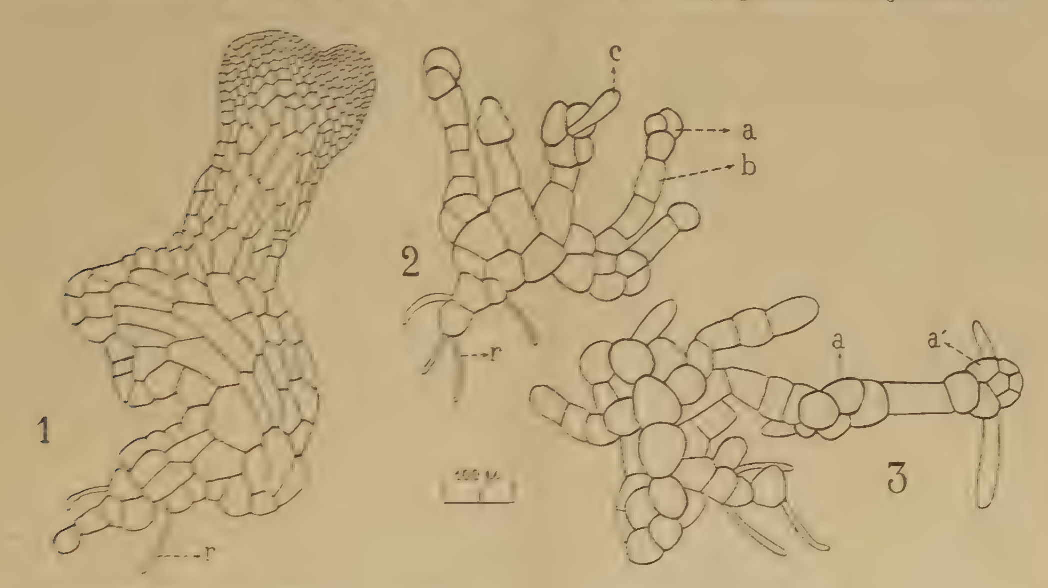



Fig. 1. Témoin âgé de 70 jours, $r$ = rhizoïde. — Fig. 2. Protonéma âgé de 70 jours cultivé sur 2-4 D à $10^{-6}$ (*a*, massif múriforme; *b*, protonéma filamenteux; *c*, poil chlorophyllien). — Fig. 3. Protonéma âgé de [illegible] jours cultivé sur 2-4 D à $10^{-4}$ (*a*, massif múriforme; *a'*, massif múriforme greffé sur le premier).

Après 45 jours, les résultats sont les suivants :

1° les spores témoins et les spores cultivées sur 2.4-D à $10^{-7}$ (inactif) produisent des thalles montrant une rangée de petites cellules marginales et un début d'échancrure apicale;

2° à $10^{-6}$, on observe 25 % de stades protonéma, 75 % de petits thalles dont la taille est la moitié de celle des témoins;

3° à $10^{-5}$, on observe 75 % de stades protonéma, 25 % de petits thalles dont la taille atteint à peine le 1/3 de celle des témoins;

4° à $10^{-4}$, les spores produisent uniquement des stades protonéma (protonéma formé de 3 à 10 cellules).

Entre le 50ᵉ et le 60ᵉ jour, apparaissent sur les protonémas des massifs múriformes formés de cellules turgescentes et très chlorophylliennes, analogues à ceux qui sont formés sur les propagules sous l'influence du 2.4-D.

On observe ces massifs de cellules sur 10 % des protonémas cultivés à $10^{-6}$,

sur 30 % des protonémas cultivés à $10^{-5}$ et sur tous les protonémas cultivés à $10^{-4}$. Le nombre de massifs mûriformes varie avec la concentration, 1 à 2 pour $10^{-6}$, 1 à 3 pour $10^{-5}$, 3 à 9 pour $10^{-4}$.

Pendant un mois et demi nous avons suivi l'évolution de ces massifs aux concentrations de $10^{-6}$ et $10^{-5}$, ils sont le siège de nombreuses divisions cellulaires et donnent de nouvelles ramifications; nous obtenons ainsi de petits thalles très ramifiés alors que les témoins ne présentent qu'une seule échancrure apicale.

Pendant la même période, à la concentration de $10^{-4}$ les protonémas n'ont pas sensiblement augmenté de taille mais de nouveaux massifs mûriformes se sont formés. A cette concentration l'aspect est un peu différent de ce que nous avons observé sur les propagules : nous voyons non seulement quelques massifs mûriformes analogues à ceux obtenus sur les propagules mais aussi de nombreux massifs mûriformes pédicellés.

Une cellule du protonéma s'allonge et se divise transversalement en donnant un protonéma filamenteux, la dernière cellule s'arrondit et se divise pour donner un massif mûriforme. Certaines cellules de ces massifs s'allongent pour donner soit des poils chlorophylliens (*c*), soit des cellules mères qui s'allongent et se divisent par des cloisons transversales, la dernière cellule devient turgescente et très chlorophyllienne et donne un nouveau massif mûriforme sur lequel se différencient des poils chlorophylliens et des files de cellules.

Des protonémas âgés de 60 à 70 jours provenant de cultures à $10^{-4}$ ont été transportés sur milieu minéral ne contenant pas de 2.4-D. Pendant une dizaine de jours ces protonémas évoluent de la même manière que ceux qui sont restés sur milieu à $10^{-4}$, puis les massifs mûriformes se divisent rapidement, s'allongent et vers le 40<sup>e</sup> jour chacun d'eux donne un petit thalle. Les poils chlorophylliens perdent progressivement la plus grande partie de leur chlorophylle et évoluent pour donner des rhizoïdes.

Les faits les plus saillants de l'action du 2.4-D à la concentration de $10^{-4}$, sont la prolongation du stade protonéma et l'apparition de massifs mûriformes greffés les uns sur les autres.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme statistique des échanges gazeux dans les poumons.* Note de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Léon Binet.

Les études des échanges gazeux pulmonaires, de l'appareil cardiovasculaire et du sang donnent les valeurs moyennes de certains facteurs physiologiques fondamentaux rappelés dans le tableau suivant :

Poumons : volume de $O_2$ absorbé : 525 l; volume de $CO_2$ rejeté : 460 l (24 h);
Cœur : 70 pulsations minute, volume de l'ondée sanguine : 70 cm³,
Volume du sang : 5 000 cm³.

Sang : Diamètre des hématies : $D = 7,5\,\mu$, nombre moyen total : $\mathcal{N} = 25.10^{12}$.

Entre ces grandeurs il semble que l'on puisse établir une relation qui permette de calculer l'une d'entre elles, connaissant les autres.

I. 1. En un jour l'organisme échange, avec l'extérieur, $N_1$ molécule de $O_2$ et $N_2$ molécules de $CO_2$ ($N_1 = 525/22,4 . 6,06 . 10^{23}$ ; $N_2 = 460/22,4 . 6,06 . 10^{23}$).

Soit au total $N_1 + N_2 \simeq 2,65 . 10^{25}$ mol.

2. La surface moyenne [1] occupée par ces $(N_1 + N_2)$ molécules est :

$$\Sigma = N_1 s_1 + N_2 s_2 \qquad \text{avec} \quad s_1 \simeq 9,5 . 10^{-16}\ \text{cm}^2 \qquad \text{et} \qquad s_2 \simeq 15,5 . 10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

En remplaçant les lettres par leurs valeurs, on trouve :

$$\Sigma \simeq 32 . 10^9\ \text{cm}^2,$$

autrement dit les volumes d'oxygène absorbé et d'anhydride carbonique rejeté en 24 heures, répartis sur une couche *monomoléculaire*, occuperaient une surface de 3,2 km².

II. 1. Si $\mathcal{N}$ est le nombre total d'hématies, $\pi$ le nombre quotidien de pulsations, $v$ le volume de l'ondée sanguine et $V$ le volume total du sang, tout se passe, statistiquement, comme si chaque hématie effectuait quotidiennement un nombre de cycles

$$n = \frac{\pi v}{V} \simeq 1400.$$

2. Si $S$ est la surface moyenne d'une hématie, la surface totale recouverte en 24 h par le nombre total d'hématies est

$$\Sigma' = S \times \mathcal{N} \times n \qquad \text{avec} \quad S \simeq 90\,\mu^2.$$

En remplaçant les lettres par leurs valeurs, on trouve

$$\Sigma' \simeq 32 . 10^9\ \text{cm}^2.$$

La surface totale des hématies ayant circulé dans les capillaires alvéolaires en 24 h est sensiblement égale à celle que recouvriraient les molécules de $O_2$ et de $CO_2$ échangées avec l'extérieur pendant le même temps.

Autrement dit tout semble se passer comme si, au cours de chaque cycle, chaque élément de surface [2] de l'hématie avait été, *une fois et une seule*, le siège d'un échange, soit dans un sens ($O_2$), soit dans l'autre ($CO_2$).

---

[1] On calcule les surfaces moyennes d'encombrement $s_1$ et $s_2$ en déduisant le diamètre des molécules de la théorie cinétique des gaz ($d_{O_2} = 3,3$ Å ; $d_{CO_2} = 4,2$ Å) et en considérant une couche monomoléculaire de ces molécules adjacentes réparties sur l'unité de surface proportionnellement à $n_2$ et $n_1$.

[2] Chaque élément de surface étant égal à la surface moyenne occupée par l'une ou l'autre molécule des gaz échangés.

Ceci revient à dire que, statistiquement [3], indépendamment de *tous processus physicochimiques intermédiaires* (échanges entre le plasma et les hématies, entre le plasma et l'air alvéolaire, pression partielle des gaz dans les différents constituants du sang, etc.), *le nombre de molécules gazeuses* ($O_2 — CO_2$) *échangées avec le milieu extérieur, par une hématie, au cours d'un cycle, est égal au nombre maximum de molécules susceptible de recouvrir toute la surface de l'hématie* [4].

Quand, dans d'autres phénomènes physiologiques ou biologiques, des échanges se font par l'intermédiaire de transporteurs ou de membranes *qui entrent en jeu périodiquement*, peut-être, est-il possible, en appliquant une méthode analogue, d'établir une relation entre les divers facteurs physiques mis en jeu et, par conséquent, de calculer la valeur approchée de l'un d'entre eux, connaissant les autres.

*Exemple : Calcul de l'ordre de grandeur de la surface d'échange dans le poumon.* — On a vu que la surface d'une couche monomoléculaire des $N_1$ et $N_2$ molécules de $O_2$ et de $CO_2$ échangées avec l'extérieur en 24 h est

$$\Sigma \simeq 32.10^9 \text{ cm}^2.$$

Le rythme respiratoire moyen quotidien étant $r = 16 \times 60 \times 24$, la surface utile alvéolaire des échanges ($O_2 — CO_2$) est approximativement

$$\frac{32 \times 10^9}{10^4 \times 16 \times 60 \times 24} \simeq 135 \text{ m}^2.$$

De même on trouverait que la surface d'échange d'eau est voisine de 60 m². (Diamètre de la molécule d'eau : 2,75 Å — Volume d'eau rejeté en 24 h : 300 g.)

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle de facteurs chimiques sur l'oxygénation de l'hémoglobine : Action de la cystine.* Note de M. **J. André Thomas** et Mlle **Annette Blanc**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des expériences comparatives sur l'oxygénation du sang, *in vitro* et *in vivo*, conduisent à postuler l'existence de facteurs chimiques favorisant, dans les conditions physiologiques, le phénomène de l'hématose. C'est ainsi que la cystine augmente très notablement le taux de fixation de l'oxygène si elle est ajoutée au sang veineux avant l'oxygénation. Les conditions de cette action sont étudiées. Des facteurs chimiques favorisant l'hématose sont en cours d'isolement, à partir de l'organisme.

Diverses expériences comparatives sur les conditions de l'oxygénation du sang, *in vitro* et *in vivo*, notamment au cours de perfusions du Chien avec notre cœur-poumon artificiel [1], nous ont amenés à postuler l'existence

---

[3] Chez un sujet normal, placé dans les conditions normales.

[4] Le rapport $N_2/N_1$ étant respecté.

[1] J. André Thomas et P. Beaudouin, *J. Physiologie*, 43, 1951, p. 311-327.

de facteurs chimiques favorisant l'hématose. Des recherches préliminaires nous ont conduits, tout d'abord, à l'étude de l'action de la cystine qui, d'emblée, s'est montrée capable d'augmenter le taux de fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine.

EXPÉRIENCES (sang de Vache défibriné frais; dosages d'oxygène avec l'appareil et selon la méthode de Van Slyke, sur deux échantillons; marge d'erreurs de 0,2 $cm^3$ % au plus).

1° *La cystine agit dans des conditions physiologiques.* — De la cystine est ajoutée au sang (0,1 g dans NaOH N/10, pour 50 $cm^3$), puis celui-ci est oxygéné faiblement par barbotage, de même façon qu'un témoin. Les taux de $O_2$ sont respectivement : 19,16 contre 14,18, soit un gain de 4,98 $cm^3$. Réduits par $CO_2$, ces mêmes sangs donnent 12,28 et 10,57; puis après réoxygénation : 19,40 contre 15,36. Il s'agit donc bien d'une liaison labile de $O_2$ avec l'hémoglobine, se dissociant en présence de $CO_2$ et capable de fixer à nouveau $O_2$ dans les conditions physiologiques.

2° *Modalités d'action de la cystine.* — L'addition de cystine immédiatement *après* l'oxygénation du sang n'a pas d'action (exemple : 16,03, 16,02, 16,60 contre 16,02, 16,06, 16,65). La cystine agirait donc sur l'hémoglobine réduite, mais non sur l'oxyhémoglobine. Inversement, la cystéine, le glutathion réduit dissocient l'oxyhémoglobine (exemple : l'addition de 0,1 g de cystéine à 50 $cm^3$ de sang *avant* l'oxygénation donne : 15,02 et 16,06 contre 16,81 et 16,05, tandis que l'addition *après* l'oxygénation donne : 12,50, 15,64, 9,84 contre 16,40, 17,13, 12,08.

La cystine peut donc être un facteur chimique, ou encore posséder le groupement d'un facteur chimique, intervenant dans le phénomène de l'hématose, comme le montre le tableau. On remarquera, en particulier, que la cystine à la dose de 0,02 g % de sang peut augmenter le taux de fixation de $O_2$ de 5,72 $cm^3$ et, qu'au delà de cette dose, le gain en $O_2$ n'est pas beaucoup plus grand.

| Sang témoin. | Sang + cystine 0,2 %. | Augmentation taux $O_2$. |
|---|---|---|
| 13,60 | 20,44 | 6,84 |
| 14,98 | 17,76 | 3,78 |
| 15,36 | 19,40 | 4,04 |
| 15,93 | 21,36 | 5,43 |
| 16,03 | 21,42 | 5,39 |
| 16,05 | 21,42 | 5,37 |
| 16,25 | 21,95 | 5,70 |
| 16,81 | 19,04 | 3,23 |
| 17,14 | 22,05 | 4,91 |
| 17,99 | 22,02 | 4,03 |
| 17,99 | 22,50 | 4,51 |
| 17,99 | 21,93 | 3,94 |

| Sang témoin. | Sang + cystine. | | | Augmentation taux $O_2$. |
|---|---|---|---|---|
| | 0,1. | 0.06. | 0,02. | |
| 12,60 | – | – | 16,78 | 4,18 |
| 14,52 | 20,80 | – | – | 6,28 |
| 15,51 | – | 21,17 | – | 5,66 |
| 16,25 | 21,95 | 20,90 | 21,42 | 5,17 |
| 16,25 | 21,05 | 20,19 | 21,97 | 5,72 |
| 17,99 | 21,40 | 20,50 | 21,58 | 2,59 |
| 17,99 | 21,95 | 20,02 | 21,05 | 3,06 |

Augmentation du taux d'oxygène fixé par quelques sangs veineux en présence de cystine (oxygénation identique du sang témoin et du sang enrichi de cystine).

L'action de la cystine sur la fixation de $O_2$ par l'hémoglobine dépend elle-même étroitement de plusieurs facteurs, susceptibles de réduire, directement ou non, le pont disulfure en groupe sulfhydrylé de la cystéine. L'acidification par HCl d'un sang chargé de 0,2 % de cystine provoque la réduction vers pH 7,10 (pH 7,40 : 19,15 $cm^3$ $O_2$; 7,30 : 19,12; 7,20 : 18,15; 7,10 : 10,52). De même, *in vivo*, chez le Chien soumis à la circulation extracorporelle au sang chargé de cystine, la réduction brutale se produit vers pH 7,10 et entraîne la mort. D'autre part, l'activité de la cystine sur le sang est inhibée par la thiourée, mais peu diminuée par un corps à activité vitaminique P comme la *maclurine* ([2]) qui protège l'adrénaline. Enfin, des métaux : le mercure, le cuivre, même le nickel, inhibent aussi l'action de la cystine; toutefois, le nickel, revêtu d'une couche de silicone polymérisé est sans effet, tandis que le cuivre, dans les mêmes conditions, reste inhibiteur.

Discussion. — Le pont disulfure de la cystine peut donc jouer par lui-même un rôle dans la fixation de $O_2$ sur l'hémoglobine, que ce rôle soit d'accélérer la vitesse de fixation de $O_2$ ou de modifier l'affinité de l'hémoglobine. Du fait que nous établissons, nous rapprocherons certaines constatations : la diminution de l'affinité du sang anoxique pour $O_2$, qui serait due, au moins en partie, à une acidification de celui-ci par des acides fixes ([3]); la propriété de fixation de bases sur l'hémoglobine dépendant d'une fonction située au voisinage du groupement oxygénable ([4]); le rôle possible des groupements soufrés de la globine, liés au fer, sur la formation avec $O_2$ d'un corps dissociable ([5]). L'activité favorisante de la cystine pourrait être envisagée, notamment, comme fixant des $H^+$ d'une substance dont l'effet aurait été bloqué par les produits de la respiration tissulaire. Cette substance pourrait être représentée par les groupements soufrés de la globine elle-même, par des corps soufrés oxydo-réducteurs existant dans les globules rouges comme la thiasine (ergothionine), par un enzyme des globules ou du plasma; d'autre part, un facteur peut être libéré dans le sang par le poumon, lors de la traversée de cet organe, puis être progressivement inhibé ou détruit par la respiration des tissus.

*Conclusion :* Des facteurs chimiques, notamment la cystine, favorisent le phénomène fondamental de l'hématose. Nous essayons d'isoler des facteurs actifs de l'organisme.

---

([2]) J. Lavollay, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 318-320.

([3]) D. Cordier et G. Cordier, *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 95-97.

([4]) J. Roche, *Thèse Faculté Sc.*, Paris, 1936.

([5]) D. Cartwright et J. Wintrobe, *Ann. Rew. Physiol.*, **11**, 1949, p. 434-436.

NUTRITION. — *Influence du taux protidique du milieu sur le développement de* Drosophila melanogaster *mutants v et vbw*. Note (*) de Mme **Maria Valadares-da-Costa** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un milieu gélosé *stérile*, à base de maïs, sucre et autolysat de levure, est défavorable au développement des mutants. L'augmentation du taux protidique améliore considérablement les conditions de culture. Dans ce cas, les mutants réagissent aux variations protidiques du milieu; au contraire, en présence de levure vivante, la croissance est toujours normale quelle que soit la teneur du milieu en protides.

Avec le milieu classiquement adopté pour la Drosophile, maïs et levure vivante, on ne peut étudier l'influence de l'équilibre alimentaire sur le développement, en raison de la compétition continuelle entre les besoins de la mouche et ceux de la levure. La méthode de Schultz permettrait d'aborder le problème, mais la culture sur milieu synthétique peut sembler assez éloignée des habitudes alimentaires de *Drosophila*. C'est pourquoi, dans cette série expérimentale, nous utilisons un type de nourriture aussi proche que possible des conditions standards, en remplaçant la levure vivante par un autolysat de levure. Poursuivant des cultures stériles, éliminant ainsi toute concurrence entre mouches et microorganismes, nous pouvons étudier avec précision l'influence du taux protidique sur la croissance. La composition fixe du milieu est, par litre, la suivante : maïs 87 g, sucre 113 g, agar 17 g, eau q. s. p. 1 l. On ajoute des quantités variables d'autolysat de levure contenant environ 60 % de formes azotées solubles : 31 g dans le lot A, 62 g dans le lot B, 93 g dans le lot C. Le milieu autoclavé est ensemencé stérilement avec des œufs âgés de moins de 4 h. L'aseptie est contrôlée tout au long des essais et les tubes infectés sont rigoureusement éliminés. Les observations quotidiennes se font du stade larvaire (environ 50 larves par lot) à l'âge adulte. Une série témoin est poursuivie avec ces mêmes milieux ensemencés de levure vivante. Les résultats moyens sont apportés dans le tableau ci-après.

*Dans les lots stériles*, le milieu A, de plus faible teneur protidique, détermine une mortalité élevée, prolonge anormalement le cycle évolutif, réduit la taille des individus (la femelle étant plus atteinte que le mâle puisqu'à l'âge adulte les deux sexes ont une taille identique), cause des accidents (50 à 73 % des survivants sont paralysés des pattes antérieures qui restent pliées) et abaisse le coefficient N/T. L'augmentation du taux azoté du milieu remédie, en partie, à tous ces troubles. Dans le milieu C, on enre-

(*) Séance du 18 février 1952.

gistre, pour le mutant *v* : 85 % de survie, 68 % d'adultes normaux (il reste, néanmoins, des paralytiques); la durée moyenne du cycle est diminuée quoiqu'encore ralentie; la valeur du coefficient N/T est doublée; les tailles sont plus proches de la normale (deux tiers environ) et l'on retrouve la différence habituelle entre mâles et femelles. Les faits sont identiques pour le mutant *vbw*.

| Milieux stériles (T 26° C). | N (*) | | % adultes normaux | | Coefficient léthalité (**) | | (T) durée du cycle (j) | | $\frac{N}{T}$ (***) | | Taille (****) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* *vbw.* |
| A........ | 55 | 48 | 27 | 50 | 85 | 76 | 23 | 19 | 2,4 | 2,5 | Moitié |
| B........ | 75 | – | 41 | – | 75 | – | 21 | – | 3,5 | – | >Moitié |
| C........ | 85 | 66 | 68 | 91 | 42 | 47 | 21 | 15 | 4 | 4,3 | 2 tiers |
| Milieux avec levure fraîche (T 26° C). | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* | *vbw.* | *v.* *vbw.* |
| A........ | ±100 | | 100 | | 0 | | 8 | | 12,5 | | Normale |
| B........ | ±100 | | 100 | | 0 | | 8 | | 12,5 | | » |
| C........ | ±100 | | 100 | | 0 | | 8 | | 12,5 | | » |

(*) % larves atteignant l'état adulte.

(**) % de mort ou de paralysie par rapport aux larves initiales.

(***) Correspondant à « over-all rate » selon Trager [1].

(****) Par rapport aux adultes sur milieu standard.

En culture stérile, le développement de *Drosophila* mutants *v* et *vbw* est donc contingent de la richesse du milieu en protides. Pour un rapport protides/glucides égal à 0,15, la croissance est très défectueuse à tous les stades (milieu A). Un rapport égal à 0,36 (milieu C) paraît mieux équilibré sans cependant être optimal.

Cette influence du taux protidique ne se manifeste plus si les milieux sont *ensemencés de levure vivante*. Dans ces conditions, et quelle que soit la valeur du rapport protides/glucides, le développement est toujours identique et optimal, c'est-à-dire analogue à celui que permet le milieu classique.

La présence de levure fraîche inhibe donc l'influence que peut avoir l'équilibre alimentaire du milieu sur le développement des mutants. A titre d'indication, le rapport protides/glucides est, dans la levure, supérieur à l'unité.

---

(1) *J. Biol. Chem.*, 176, n° 3, 1948, p. 1211-1223.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la triiodothyronine, produit intermédiaire de la transformation de la diiodothyronine en thyroxine.* Note de MM. **Jean Roche, Serge Lissitzky** et **Raymond Michel**, présentée par M. Maurice Javillier.

On admet que l'ioduration de la 3.5-diiodothyronine (DITN) conduit directement à la thyroxine (Tx) par substitution de deux atomes d'halogène en 3′ et 5′ (1). Or, la même réaction donne successivement naissance aux dérivés mono et diiodés cycliques de l'histidine et de la tyrosine (2). Aussi, y avait-il lieu de rechercher si la triiodothyronine (TITN) n'est pas un précurseur de la thyroxine.

Nous avons étudié dans ce but l'halogénation de la 3.5-diiodo-DL-thyronine en milieu ammoniacal et à 20° par des quantités croissantes d'iode radioactif (1 à 20 atomes $I^{127}$ additionnés de traces d'$I^{131}$, par molécule). Les mélanges obtenus ont été soumis à l'analyse radiochromatographique et de la triiodothyronine pure a pu en être extraite. Les conditions de l'ioduration et la technique utilisées pour caractériser et doser les produits de la réaction étant identiques à celles employées lors de l'halogénation de la tyrosine (2), il n'y a lieu de présenter ici que les résultats de nos essais.

La figure 1 reproduit une série de chromatogrammes (solvant : alcool isoamylique saturé de $NH_4OH$ 6 N, coloration des taches à la ninhydrine) et les radioautogrammes correspondants. Son examen montre qu'un produit iodé radioactif, caractérisé par la suite comme la triiodothyronine ($R_f = 0,27$), prend naissance aux dépens de la 3.5-diiodothyronine, DITN, ($R_f = 0,38$), lorsque la quantité d'iode agissant sur celle-ci est trop faible pour permettre la formation du dérivé tétraiodé de la thyroxine, Tx ($R_f = 0,15$) (disparition progressive de la tache colorée de DITN et apparition des taches radioactives de TITN, puis de Tx, en même temps que de celles des iodures).

L'étude quantitative de la répartition de la radioactivité entre Tx et TITN sur les chromatogrammes des produits de l'action de 1 à 20 atomes I sur une molécule de DITN, dans des conditions légèrement différentes des précédentes, a conduit aux résultats rassemblés dans la figure 2. Celle-ci traduit la formation de Tx à partir d'un seuil (8 atomes I), au-dessous duquel TITN est présente en proportion plus ou moins grande (maximum à 3,5 atomes I).

La triiodothyronine a été concentrée par chromatographie sur papier des produits de l'action de 3,5 atomes I sur 1 molécule de DITN (opération conduite sur 100,5 mg), élution par $NH_4OH$ 2 N et précipitation par $CH_3—COOH$. Elle cristallise en aiguilles ou en mâcles biréfringentes (42 mg isolés), dans un

---

(1) C.-R. Harington et G. Barger, *Biochem. J.*, 21, 1927, p. 169; A. Horeau et P. Süe, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 27, 1945, p. 483.

(2) J. Roche, S. Lissitzky, O. Michel et R. Michel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 357.

mélange à parties égales d'éthanol chlorhydrique et d'eau. Après 3 recristallisations : F 210-212° *n*.corr. ; I % 58,1 au lieu de 58,5 théor., C % 27,2 au lieu de 27,7 théor., N % 2,4 au lieu de 2,15 théor., cendre % 0,4; spectre ultraviolet à une bande sur 3173 Å, d'ε = 29700 dans NaOH 0,1 N (3).

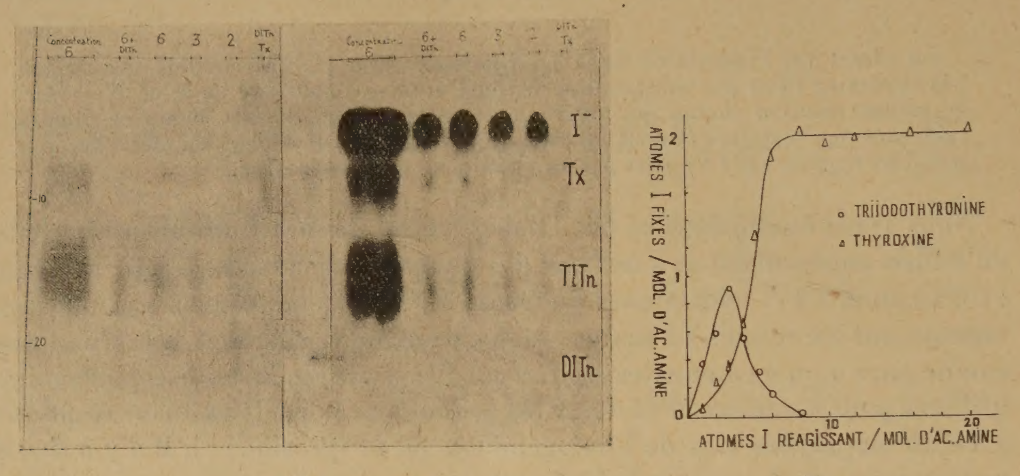



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Partie gauche :* Chromatogrammes des produits de l'action de 2, 3 et 6 atomes d'iode sur une molécule de 3,5-diiodo-DL-thyronine (corps de référence ajoutés : ligne 1 = DITN et Tx ligne 5 = DITN; dernière ligne : concentration sur un large front des produits de l'action de 6 atomes I). *Partie droite :* Radioautogrammes du document reproduit à gauche (taches radioactives des iodures, I⁻, de TITN et de Tx).

Fig. 2. — Quantités d'iode fixées dans la thyroxine (Tx) et dans la triiodothyronine (TITN) en fonction du nombre d'atomes d'iode réagissant avec une molécule de 3,5-diiodo-DL-thyronine (DITN).

*Abscisses :* Nombre d'atomes I agissant sur une molécule de DITN.

*Ordonnées :* Nombre d'atomes I fixés dans TITN et dans Tx.

*Conclusions.* — L'action de l'iode sur la 3,5-diiodo-DL-thyronine donne naissance à la triiodothyronine (probablement 3,5.3′) comme terme intermédiaire de la formation de la thyroxine. L'acide aminé triiodé a été caractérisé et isolé pour la première fois dans ce travail et des recherches en cours nous ont par ailleurs montré sa présence dans les protéines thyroïdiennes.

A 15 h 50 mn l'Académie se forme en Comité secret.

(3) Analyses élémentaires de M. P. Poirier, mesures spectrales de M. A. Etienne. Nous remercions MM. C. Dufraisse et L. Velluz d'avoir bien voulu faire déterminer dans leurs services les données figurant dans cette Note.

## COMITÉ SECRET.

La Section de Géométrie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Élie Cartan :*

*En première ligne*............ M. **Maurice Fréchet**

*En seconde ligne*, ex æquo, *et par ordre alphabétique*..... MM. **René Garnier**, **Paul Lévy**, **Georges Valiron**

*En troisième ligne*, ex æquo, *et par ordre alphabétique*..... MM. **Henri Cartan**, **Szolem Mandelbrojt**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 mn.

R. C.

---

### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1952.
(*suite et fin*).

*L'Amérique du sud*, par Jacques Duclaux; 1 fasc. s. d. 24 cm.

*La constitution des particules colloïdales et l'adsorption*, par Jacques Duclaux. Thèse, 1904; 1 feuillet 23 cm.

*Méthodes de spectrographie pour l'ultraviolet*, par Jacques Duclaux et P. Jeantet, in *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 1923; 1 fasc. 24 cm.

*Structure des matières colloïdales à l'état solide*, par Jacques Duclaux. Bruxelles, Institut international de chimie Solvay 1925; 1 fasc. 24,5 cm.

*Der mechanismus der Ultrafiltration*, von Jacques Duclaux und J. Errera, in *Kolloïd-Zeitschrift*. Band 1926. Heft 1; 1 feuillet 25,5 cm.

*Viscosité et rigidité des liquides*, par Jacques Duclaux. Conférence faite devant la Société de chimie physique le 12 mars 1930. Paris, Société d'éditions scientifiques, 1930; 1 fasc. 19 cm.

*La transparence de l'atmosphère et la visibilité des objets lointains*, par Jacques Duclaux, 1931; 1 feuillet 24 cm.

*Transparence des eaux pour les rayons ultraviolets*, par Jacques Duclaux et P. Jeantet, in *Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie*. T. VI, 1930, n° 4; 1 fasc. 23,5 cm.

*État colloïdal de la cellulose et de ses dérivés*, par Jacques Duclaux. Rapport présenté à la Xe Conférence de l'Union internationale de chimie, Liége, 13-21 septembre 1930; 1 fasc. 27 cm.

*L'analyse physicochimique des fonctions vitales*, par JACQUES DUCLAUX. Paris, Hermann, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

*Essai d'un prisme à liquide*, par JACQUES DUCLAUX et GEORGES AHIER. Extrait de la *Revue d'optique*, T. XVII, 1938; 1 fasc. 24,5 cm.

*Steric Hindrance in Macromolecular Solutions*, by JACQUES DUCLAUX. Reprinted from *Journal of Polymer Science*. Vol. II, n° 6, 1947.

*La transparence de l'eau atmosphérique*, par JACQUES DUCLAUX. Extrait des *Annales de géophysique*. T. III. Fasc. 2, 1947; 1 feuillet 27 cm.

*Condensation organique et condensation minérale*, par JACQUES DUCLAUX. Paris, Institut de biologie physico-chimique, 1950; 1 feuillet 23 cm.

*Le livre de raison du marquis de Dolomieu ou la famille de Déodat de Dolomieu*, par ANDRÉ DENIER, 1948; 1 fasc. 22 cm.

*Recherches sur la structure génétique des populations naturelles de* Cepœa nemoralis (*L*), par MAXIME LAMOTTE, in *Suppléments au Bulletin biologique de France et de Belgique. Supplément* XXXV. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés, 1951; 1 fasc. 25 cm.

*La carrière scientifique de Chevreul* (1786-1889). par ÉMILE ANDRÉ, in *Oléagineux*, n° 12, 1951; 1 fasc. 28 cm.

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Exploration des parcs nationaux du Congo belge. Mission H. Hediger-J. Versehuren (1948). Fasc. 1. *Observations sur la psychologie animale dans les parcs nationaux du Congo belge*, par H. HEDIGER. Bruxelles, 1951; 1 vol. 28 cm.

Id. — Mission G. F. De Witte, en collaboration avec W. ADAM, A. JANSSENS, L. VAN MEEL, R. VERHEYEN (1946-1949). Fasc. 4. *Coleoptora : Paussidæ*, par E. JANSSENS. *Megalopodidæ*, par P. JOLIVET. *Sagridæ*, par P. JOLIVET. *α. Diptera : Muscidæ* (*genre Glossina*), par C. HENRARD. Bruxelles, 1951; 1 fasc. 28 cm.

Id. — Mission G. F. De Witte (1933-1935). Fasc. 75. *Crytophagidæ* (Coleoptera polyphaga), von N. BRUCE. Fasc. 76. *Hirudinea*. by M. C. MEYER, Bruxelles, 1951; 2 fasc. 28 cm.

*Travaux du laboratoire de Saint-Germain-en-Laye*, par RAOUL LECOQ. Paris, Librairie Maloine, 1951; 1 vol. 23,5 cm.

*Étude expérimentale de l'évolution du fer et du manganèse dans les sols*, par R. BÉTRÉMIEUX. Extrait des *Annales agronomiques*, n° 3, 1951. Paris, Dunod, 1951; 1 fasc. 24 cm.

*Claude Bernard* (1813-1878), par JEAN MAYER. Extrait de *Journal of nutrition*. Vol. XLV, n° 1, 1951. Philadelphia, Wistar Institute of anatomy and Biology, 1951; 1 fasc. 25 cm.

*Rapport annuel sur l'état de l'alimentation et de l'agriculture en* 1950-1951. *France métropolitaine. Sarre. Algérie. Tunisie. Maroc. Département d'Outre-Mer. Territoires d'Outre-Mer.* Paris, Ministère de l'Agriculture, Service d'études et de documentation, 1951; 1 fasc. 27 cm.

*Encyclopédie du froid. Fabrication de la glace. Glace hydrique. Glace eutectique*, par L. MIRONNEAU. *Isolants et technique de l'isolation*, par L. MIRONNEAU. *Conservation par le froid des denrées d'origine carnée*, par MAURICE PIETTRE. *Les très basses températures. Production et emplois*, par E. GOMONET. *Le conditionnement de l'air. Procédés et calculs utilisés en climatisation*, par A. JUDET DE LA COMBE Paris, J.-B. Baillère, 1952; 5 vol. 25,5 cm.

*The academy of sciences' Labor of Love*, by GEO B. WATTS, in *The French Review*. Vol. XXV, n° 2, 1951; 1 fasc. 23 cm.

*Carte de la végétation de la France. Le Puy*, par JULES CARLES, au 1/200 000ᵉ. 1 planche 69,5 cm × 103 cm (présentée par M. R. Heim).